

**MARCOS ROBERTO RIBAS**

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA-QUÂNTICA EM POLÍMEROS  
ORGÂNICOS SEMICONDUTORES**

**ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO LEMOS DE SÁ**

**CURITIBA  
2004**

MARCOS ROBERTO RIBAS

APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA-QUÂNTICA EM POLÍMEROS  
ORGÂNICOS SEMICONDUTORES

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Curso de Pós-Graduação em Química – área Físico-Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá

CURITIBA  
2004

Aos meus pais

Sérgio e Marisa

Dedico

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor, orientador e amigo Eduardo Lemos de Sá, pelo acompanhamento, revisão do estudo e pela paciência nos 5 anos de trabalho;

À Profa. Dra. e colaboradora Regina Maria Queiroz de Mello, pelas sugestões que propiciaram um maior aprofundamento nas questões polêmicas da pesquisa;

Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen e a seu grupo de pesquisa – Depto de Física – UFPR, pelas sugestões e apoio;

À Prof. Dr. Jaísa Fernandes Soares, pelas diferentes contribuições;

Ao Prof. Dr. e amigo Patricio Peralta Zamora, pelo incentivo à diferença;

Ao Prof. Dr. e amigo Joaquim Delphino da Motta Neto, pela cessão do programa **ZINDO** e pelas inúmeras sugestões;

Ao Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho, pelas sugestões;

À Profa. Dra. Liliana Micaroni, pelo incentivo e sugestão;

A minha família, minhas considerações;

Aos colegas do grupo de pesquisa: Denis Gulin, Danieli Turra, Vivian de Freitas, Alexandre de Freitas, Priscila Tabita do Amorim e Denis Bornatowski, pela compreensão, auxílio, desabafos e risos;

Aos amigos Isabel, Leopoldo, Elizabeth, Samira e Ricardo meus sinceros agradecimentos pelo apoio, consideração e descontração;

Ao Soke Masaaki Hatsumi, aos Senseis Fabiano, Fábio e Manasses e colegas de Dojo, meus sinceros agradecimentos pelos treinamentos e ensinamentos;

Aos meus irmãos do Forn Sed – Ásatrú Vanatrú, minhas considerações;

Aos amigos Maísa, Luciane M., Fábio (Carioca), Rafael, Ademar, Pedro, Melissa K. e Miriam S., Paola e Denise minhas sinceras considerações pelos bons e “maus” momentos;

Aos amigos do “Show da Química”, meus agradecimentos pela descontração no ensino de Química;

Aos amigos do Departamento de Química;

Aos amigos “mit Sahne”, meus agradecimentos pela descontração no aprendizado da língua alemã;

Aos meus alunos e amigos do Projeto Caoré;

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Química, Marcelino Câmara, meus sinceros agradecimentos;

Aos funcionários do Departamento de Química, meus sinceros agradecimentos;

Aos funcionários da Biblioteca de Ciência e Tecnologia e do RU, meus agradecimentos;

Às agências de fomento CNPq e CAPES, pela concessão da bolsa e fomento através do projeto número 479288/2001-1.

Ao longe vejo meu pai  
Ao longe vejo minha mãe  
Minhas irmãs e irmãos  
Ao longe vejo as gerações de meu povo até seu começo  
Então escuto seu chamado para tomar meu lugar junto a eles  
nos salões de Vallhalla  
Onde os bravos vivem para sempre

Parting Prayer - Norse Traditional.  
(þúsínd þókk to Paul Strong Culling-Australia)

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Polímeros	1
1.2 Aplicações Tecnológicas	3
1.3 Manufatura dos LEDs	5
1.4 Teoria de Bandas	7
1.5 Portadores de Carga	8
1.6 Mecanismo de Condução	10
1.7 Poli( <i>P</i> -Fenileno) – <b>PPP</b>	12
1.8 PoliTiofeno – <b>PT</b>	16
1.9 Métodos Mecânico-Quânticos	20
1.10 Desenvolvimento dos Métodos Semi-Empíricos – <b>AM1</b> e <b>PM3</b>	23
1.11 Espectro Eletrônico	24
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>26</b>
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>26</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>28</b>
4.1 Copolímero <b>PPP-PT</b> e seus precursores	29
4.1.1 Geometria	29
4.1.2 Transições Eletrônicas	32
4.2 Copolímeros Substituídos com Halogênios	38
4.2.1 Geometria	38
4.2.2 Transições Eletrônicas	42
4.3 Copolímero Substituído com grupamentos Alquilas	52
4.3.1 Geometria	52
4.3.2 Transições Eletrônicas	54
4.4 Copolímero Substituído com grupamentos Alcóxidos	62
4.4.1 Geometria	62
4.4.2 Transições Eletrônicas	65
4.5 Comparação entre os <i>Band Gaps</i>	74
4.5.1 AM1	74
4.5.2 PM3	76
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>77</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>80</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Constituição esquemática de um <b>LED</b> polimérico.	6
Figura 2	Representação das bandas de valência e de condução. a) polímero em seu estado fundamental; b) dopagem do tipo p; c) dopagem do tipo n; d) recombinação elétron/buraco formando fóton.	8
Figura 3	Unidade monomérica do <b>PPP</b>	13
Figura 4	Representação dos átomos de H $\theta$ , que provoca uma forte repulsão entre os anéis	14
Figura 5	a) <b>PPP</b> na forma <i>p</i> , b) <b>PPP</b> na forma <i>m</i> .	15
Figura 6	Representação do oligômero do <b>PT</b> .	17
Figura 7	a) representação do <b>PT</b> com átomos de <b>S</b> na conformação <i>Z</i> e b) e na conformação <i>E</i> .	17
Figura 8	Representação do copolímero <b>PPP-PT</b> .	30
Figura 9	Geometria do copolímero <b>PPP-PT</b> otimizada por <b>AM1</b> .	30
Figura 10	Geometria do copolímero <b>PPP-PT</b> otimizada por <b>PM3</b> .	31
Figura 11	Comparação entre os inversos dos calores de formação dos oligômeros do copolímero <b>PPP-PT</b> .	31
Figura 12	Comparação entre os espectros eletrônicos simulados dos polímeros <b>PPP</b> , <b>PT</b> e do copolímero <b>PPP-PT</b> por <b>AM1//INDO/S</b> .	33
Figura 13	Comparação entre os espectros eletrônicos simulados dos polímeros <b>PPP</b> , <b>PT</b> e do copolímero <b>PPP-PT</b> por <b>PM3//INDO/S</b> .	34
Figura 14	Comparação entre os <i>band gaps</i> obtidos pelas metodologias <b>AM1</b> e <b>PM3//INDO/S</b> .	35
Figura 15 – a	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT</b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> . Destaca-se o segmento envolvido.	37
Figura 15 - b	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT</b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> . Destaca-se o segmento envolvido.	37
Figura 16	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT</b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destacou-se o segmento envolvido.	38
Figura 17	Representação para o copolímero substituído com halogênios.	39
Figura 18	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-F</b> obtido por <b>AM1</b> .	40
Figura 19	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-Cl</b> obtido por <b>AM1</b> .	40



Figura 20	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-Br</b> obtido por <b>AM1</b> .	40
Figura 21	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-I</b> obtido por <b>AM1</b> .	40
Figura 22	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-F</b> obtido por <b>PM3</b> .	41
Figura 23	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-Cl</b> obtido por <b>PM3</b> .	41
Figura 24	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-Br</b> obtido por <b>PM3</b> .	41
Figura 25	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-I</b> obtido por <b>PM3</b> .	41
Figura 26	Comparação entre os espectros do copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com F, Cl, Br e I, obtidos através das metodologias <b>AM1//INDO/S</b> .	42
Figura 27	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-F</b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	44
Figura 28	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-Cl</b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> . Destaca-se um dos segmentos envolvidos.	45
Figura 29	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-Br</b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> . Destaca-se o segmento envolvido.	45
Figura 30	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-I</b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	46
Figura 31	Comparação entre os espectros do copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com F, Cl, Br e I.	47
Figura 32	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-F</b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destaca-se o segmento envolvido.	49
Figura 33	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-Cl</b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destaca-se o segmento envolvido.	50
Figura 34	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-Br</b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destaca-se o segmento envolvido.	50
Figura 35	Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do <b>PPP-PT-I</b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	51

Figura 36	Representação do monômero do copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com grupamentos hexilas. ....	52
Figura 37	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> , obtido pelo método <b>AM1</b> . ....	53
Figura 38	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> obtido pelo método <b>AM1</b> . ....	54
Figura 39	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> obtido pelo método <b>PM3</b> . ....	54
Figura 40	Geometria otimizada do copolímero <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> obtido pelo método <b>PM3</b> . ....	54
Figura 41	Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> para o copolímero <b>PPP-PT</b> e seus derivados alquilados. ....	55
Figura 42	Comparação entre os espectros simulados para o copolímero <b>PPP-PT</b> , <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> e <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> . ....	56
Figura 43	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destaca-se o principal segmento envolvido. ....	57
Figura 44	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . ....	58
Figura 45	Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> para o copolímero <b>PPP-PT</b> e seus derivados alquilados (até o hexil). ....	59
Figura 46	Comparação entre os espectros simulados do copolímero e seus derivados substituídos com metil e hexil. ....	59
Figura 47	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> . Destaca-se o principal segmento envolvido. ....	61
Figura 48	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> . ....	61
Figura 49	Representação do monômero do copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com hexanoxi. ....	63
Figura 50	Geometria otimizada do copolímero substituído com metoxi obtido através do método <b>AM1</b> . ....	64
Figura 51	Geometria otimizada do copolímero substituído com hexanoxi obtido através do método <b>AM1</b> . ....	64
Figura 52	Geometria otimizada do copolímero substituído com metoxi obtido através do método <b>PM3</b> . ....	64

Figura 53	Geometria otimizada do copolímero substituído com hexanoxi obtido através do método <b>PM3</b> .	65
Figura 54	Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> para o copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com grupamentos alcóxila.	66
Figura 55	Comparação entre as curvas simuladas para o copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com metoxi e hexanoxi.	67
Figura 56	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-OCH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destaca-se o principal segmento envolvido.	69
Figura 57 -a	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	69
Figura 57 -b	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> . Destaca-se o principal segmento envolvido.	70
Figura 58	Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> para o copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com grupamentos alcóxila.	71
Figura 59	Comparação entre as curvas simuladas para o copolímero <b>PPP-PT</b> substituído com metoxi e hexanoxi.	71
Figura 60	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-OCH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	73
Figura 61	Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	74
Figura 62	Comparação entre os <i>band gaps</i> obtidos através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> , focando-se o grupo substituinte.	75
Figura 63	Comparação entre os <i>band gaps</i> obtidos através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> , focando-se os grupos substituintes.	76
Figura 64	Comparação entre os espectros simulados por <b>AM1//INDO/S</b> e <b>PM3//INDO/S</b> e a respectiva curva experimental.	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela I	Valores representativos para as distâncias ( <b>d</b> ), ângulos ( $\theta$ ) e ângulos diédricos ( $\phi$ ) do copolímero <b>PPP-PT</b>	30
Tabela II	Valores referentes às transições mais intensas visualizados na Figura 12, para os polímeros <b>PPP</b> , <b>PT</b> e <b>PPP-PT</b> .	34
Tabela III	Valores referentes às transições mais intensas visualizados na Figura 13, para os polímeros <b>PPP</b> , <b>PT</b> e <b>PPP-PT</b> .	34
Tabela IV	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT</b> obtido através das metodologias <b>AM1//INDO/S</b> .	36
Tabela V	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT</b> obtido através das metodologias <b>PM3//INDO/S</b> .	37
Tabela VI	Valores comprimento ( <b>d</b> ), ângulos de ligação ( $\theta$ ) e ângulos diédricos ( $\phi$ ) referentes à substituição dos halogênios no copolímero <b>PPP-PT</b> .	39
Tabela VII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-F</b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	42
Tabela VIII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-Cl</b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	43
Tabela IX	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-Br</b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	43
Tabela X	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-I</b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	43
Tabela XI	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-F</b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	44
Tabela XII	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-Cl</b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	44
Tabela XIII	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-Br</b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	45
Tabela XIV	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-I</b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	46

Tabela XV	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-F</b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	48
Tabela XVI	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-CI</b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	48
Tabela XVII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-Br</b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	48
Tabela XVIII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-I</b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	48
Tabela XIX	Orbitais Moleculares envolvidos na 1 <sup>a</sup> transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-F</b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	49
Tabela XX	Orbitais Moleculares envolvidos na 1 <sup>a</sup> transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-CI</b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	49
Tabela XXI	Orbitais Moleculares envolvidos na 1 <sup>a</sup> transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-Br</b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	50
Tabela XXII	Orbitais Moleculares envolvidos na 1 <sup>a</sup> transição eletrônica do hexâmero do copolímero <b>PPP-PT-I</b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	51
Tabela XXIII	Valores referentes ao <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , com comprimentos ( <b>d</b> ), ângulos de ligação ( <b>θ</b> ) e diédricos ( <b>φ</b> ).	53
Tabela XXIV	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	56
Tabela XXV	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	57
Tabela XXVI	Orbitais Moleculares envolvidos na 1 <sup>a</sup> transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	57
Tabela XXVII	Orbitais Moleculares envolvidos na 1 <sup>a</sup> transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	58
Tabela XXVIII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	60
Tabela XXIX	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	60

Tabela XXX	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-CH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	60
Tabela XXXI	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	61
Tabela XXXII	Valores referentes à Figura 31, com comprimentos ( <b>d</b> ), ângulos ( <b>θ</b> ) de ligação e diédricos ( <b>φ</b> ).	63
Tabela XXXIII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-OCH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	67
Tabela XXXIV	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>PM3//INDO/S</b> .	68
Tabela XXXV	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-OCH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	68
Tabela XXXVI	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>PM3//INDO/S</b> .	69
Tabela XXXVII	Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-OCH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	72
Tabela XXXVIII	Valores de referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> através da metodologia <b>AM1//INDO/S</b> .	72
Tabela XXXIX	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-OCH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	73
Tabela XL	Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero <b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> obtidos por <b>AM1//INDO/S</b> .	73

## LISTA DE SIGLAS

PT	Politiofeno
PPy	Polipirrol
PPV	Poli(p-fenilenovinileno)
LEDs	Light Emitting Diodes
OLEDs	Organic Light Emitting Diodes
ITO	Indium Tin Oxide
BV	Banda de valência
BC	Banda de Condução
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PLEDs	Polymeric Light Emitting Diodes
PPP	Poli(p-fenileno)
AM1	Austin Method 1
PM3	Parametric Method 3
VEH	Valence Effective Hamiltonian
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
OM	Orbital Molecular
OA	Orbital Atômico
LCAO	Linear Combination Atomic Orbitals
CI	Configuration Interaction
ZINDO/ S	Zerner Intermediate Neglect Differential Overlap
SCF	Self-Consistent Field
INDO/S	Intermediate Neglect Differential Overlap

## RESUMO

Fortes evidências apresentam os polímeros orgânicos como materiais promissores na aplicação como condutores e, em dispositivos emissores de luz. Inúmeras são as pesquisas realizadas no sentido de desenvolver e confeccionar materiais poliméricos com propriedades mecânicas e eletroluminescentes controladas. Neste âmbito, a Mecânica Quântica tem se apresentado como uma ferramenta indispensável para àqueles que nesta área se dedicam. Este trabalho visa, através de cálculos semiempíricos **AM1**, **PM3** e **INDO/S**, estudar e desenvolver um material polimérico que apresente emissões de comprimentos de onda na região próxima ao azul. Para tal foi estudado o copolímero formado por dois polímeros já extensivamente pesquisados, o **PPP** (poli-*p*-fenileno) e o **PT** (politiofeno). As estruturas moleculares de oligômeros do copolímero **PPP-PT** foram otimizadas e seus espectros eletrônicos foram calculados. Como resultado, observou-se que o copolímero **PPP-PT** apresenta propriedades intermediárias ao **PPP** e **PT**. Com o objetivo de estudar-se a influência de grupamentos substituintes, estudos onde radicais halogenados (**F**, **Cl**, **Br** e **I**), alquilados ( $\text{CH}_3$  até  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ) e alcóxilados ( $\text{OCH}_3$  até  $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ) foram adicionados à cadeia principal do copolímero. Como resultado, concretizou-se a possibilidade de modulação do *band gap* do material polimérico em função do grupamento substituinte.



## ABSTRACT

Strong facts show us that organic polymers are very promising materials useful as conductors or in light emitting devices. Uncountable researches have been carried out aiming to develop and manufacture polymeric materials that allow us to control mechanical and electroluminescent properties. In this sense, Quantum Mechanics has become a valuable tool to them who study organic polymeric applications. In this context, semi empirical **AM1**, **PM3** and **INDO/S** were performed to study what structural possibilities can conduct to organic polymeric materials that present blue light emission. Following this Idea, the copolymer **PPP** (poly(*p*-phenylene)) + **PT** (poly(thiophene)), both intensively experimentally studied, was seen in a Quantum Chemistry approach. Their molecular structures were optimized and the correspondent electronic spectra were calculated. As result, we observe that the copolymer **PPP-PT** show intermediate electronic properties between the individual **PPP** and **PT**. Furthermore, the substituents groups attached on the main polymeric chain halogen (**F**, **Cl**, **Br** e **I**), alkyl ( $\text{CH}_3$  until  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ) and alkoxy ( $\text{OCH}_3$  until  $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ) and their influence over the electronic properties was on focus in this work. This study gave us some directions how to do a fine tuning the band gap.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. POLÍMEROS

Os polímeros orgânicos são moléculas que contém uma unidade elementar que se repete periodicamente, podendo apresentar um elevado grau de simetria. As principais características desses materiais são as seguintes:

1. elevada massa molar na ordem de  $5 \times 10^3$  até  $2 \times 10^7$  g/mol;
2. alguns polímeros formam uma estrutura quase unidimensional, enquanto outros formam redes bi ou tri-dimensionais;
3. geralmente não formam cristais perfeitos, e seu grau de desordem cristalina pode variar de 10% até 100% [1];

Quando os polímeros são requeridos para aplicações industriais, usualmente o interesse é direcionado para suas propriedades isolantes. Historicamente os plásticos vieram para substituir os isolantes feitos à base de papel, graxas ou ainda a base de óleos. Ainda hoje quando queremos um condutor acabamos por utilizar um metal, porém, recentemente têm-se mostrado que polímeros orgânicos podem ter uma ampla aplicação neste sentido, apesar de ainda não apresentarem um alto grau de condutividade e estabilidade como os metais. A condutividade de materiais poliméricos já se encontra acima da de semicondutores como **Si** -  $10^2$  S/cm, e próxima a metais pouco condutores como **Hg** -  $10^4$  S/cm [2], e por isto acabaram por receber a denominação de metais sintéticos [3].

As primeiras propriedades condutoras observadas em polímeros foram estudadas detalhadamente no trabalho pioneiro de MacDiarmid, Heeger, Shirakawa et. al. [4,5], que pesquisaram o efeito de agentes dopantes como F,

Cl, Br e AsF<sub>5</sub>, na condutividade do poliacetileno. Este trabalho acabou originando uma segunda geração de moléculas orgânicas condutoras, entre os quais merecem destaque: o politiofeno – **PT**, o polipirrol – **PPy** e o poli (*p*-fenileno vinileno) – **PPV** [6].

As aplicações de polímeros como materiais condutores estão restritas aos materiais que possuem uma região extendida na cadeia carbônica, incluindo também heteroátomos como por exemplo o oxigênio, nitrogênio e enxofre. Essas regiões são energeticamente favoráveis, ou seja, os elétrons que formam as ligações covalentes são distribuídos na cadeia por um efeito chamado de conjugação (alternância entre ligações simples e duplas), e os elétrons envolvidos são chamados elétrons  $\pi$ . Os elétrons  $\pi$  podem se movimentar livremente pelos segmentos conjugados, que atuam de maneira similar a uma “auto-estrada” na condução dos portadores de carga. Os segmentos conjugados caracterizam-se por serem estruturas planas e rígidas, sendo que uma maior rigidez do material melhorará o seu desempenho como material condutor. Como consequência da delocalização dos elétrons, estados eletrônicos excitados tornam-se instáveis sem que contudo a quebra de ligações químicas ocorram. A emissão de radiações luminosas em cores mais intensas nos polímeros conjugados ocorre, porque os elétrons  $\pi$  apresentam transições energéticas correspondentes à região do visível [2,7,8,9,10,11,12,13,14]. Assim, uma das grandes mudanças na área de novos materiais diz respeito a construção de polímeros funcionalizados que exibirão propriedades químicas e físicas pré-determinadas, as quais são características da molécula, ou seja, são oriundas da adição de grupamentos substituintes a um esqueleto básico da cadeia polimérica [15].

Dentre as inúmeras propriedades dos polímeros frente aos semicondutores inorgânicos clássicos merecem destaque seu tamanho reduzido, flexibilidade, alta pureza, possibilidade de aplicação em grandes áreas superficiais, estabilidade operacional, facilidade de obtenção de filmes e ainda uma maior abrangência espectral [14,16,17,18,19].

Um dos problemas a serem resolvidos para a utilização industrial dos polímeros condutores refere-se a sua processabilidade. O poliacetileno, poli(*p*-fenileno) e outros não são solúveis e nem fusíveis, dificultando a sua oxidação [2].

## 1.2. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Atualmente a indústria de eletrônicos vive a popularização da chamada “Era dos Polímeros”, uma vez que tais materiais apresentam uma série de vantagens em relação aos materiais convencionais usados na fabricação de eletro-eletrônicos, painéis solares, armazenagem de informação, janelas inteligentes, **LEDs** ou ainda em supercapacitores eletroquímicos [5,7,8,10,11,13,14].

Quando utilizados na confecção de telas, os materiais orgânicos desenvolvem uma maior luminosidade, gastam menos energia e são mais fáceis de manipular do que os atualmente utilizados (baseados em cristais líquidos). Como emitem luz, os diodos orgânicos (**OLEDs**) consomem significativamente menos energia (especialmente em dimensões reduzidas) que as telas comuns de cristal líquido. Os **OLEDs** também oferecem diversas

vantagens interessantes em relação aos **LEDs** tradicionais: os materiais poliméricos não precisam ser cristalinos, e os sistemas de multicamadas podem ser organizados de acordo com determinados padrões sobre um substrato como vidro (normalmente utilizado por causa de seu baixo custo) ou mesmo folhas metálicas (empregadas quando se deseja gerar imagens de alta resolução) [20].

O tempo de resposta de um polímero eletroativo é determinado pelo tempo usado pelos íons dopantes para se difundirem pelo seio deste material. Apesar do tempo de resposta na maioria dos polímeros eletroativos (por volta de 100 ms) não ser extremamente rápido, eles o são suficientemente curtos para algumas aplicações. No caso das janelas inteligentes, por exemplo, não é necessário uma velocidade de resposta rápida. As janelas inteligentes são confeccionadas contendo um polímero condutor para absorver a luz solar durante o verão, mantendo o ambiente encerrado com uma temperatura agradável e economizando com custos relacionados ao uso de ar condicionado. No inverno os polímeros não absorvem muita energia na região do infravermelho, assim durante o dia a radiação infravermelha penetra no ambiente e o aquece enquanto que à noite os polímeros assumem a sua forma isolante (a qual absorve extensamente no infravermelho), impedindo a dissipação do calor [14].

Os materiais que emitem luz em comprimentos na região do azul são extremamente importantes para aplicações em painéis multi-coloridos, no entanto, para os dispositivos até hoje confeccionados, este tipo de emissão vem acompanhada por uma baixa eficiência e por um tempo de vida útil muito baixo. Para se obter um dispositivo com emissão em tons azulados é

necessário a obtenção de um polímero estável e com *band gap* extremamente bem controlado, uma vez que a emissão de luz na região do azul encontra-se em um ponto intermediário entre o material ser considerado um condutor ou isolante, sendo necessário também que as bandas de condução e valência sejam suficientemente largas devido a injeção de portadores de carga ser inversamente proporcional a massa efetiva [14,21,22].

O mercado para polímeros condutores irá depender do progresso no sentido de torná-los mais estáveis, condutores e processáveis. Quando isto for alcançado, será razoável prevermos uma fabricação em larga escala com um custo por kg aproximadamente igual ao de um condutor de cobre. Um quilo de polímero forneceria um fio nove vezes mais comprido do que um fio de cobre do mesmo diâmetro obtido a partir de um quilo de cobre. Portanto, se uma condutividade idêntica a do cobre for conseguida, o polímero terá uma vantagem de preço considerável [2].

### 1.3. MANUFATURA DOS LEDS

A confecção de um **LED** polimérico usualmente inicia-se com um substrato transparente e condutor, geralmente **ITO** (óxido de estanho e índio), que atua como ânodo. Um processo de *spin coating* deposita uma ou mais camadas poliméricas sobre este substrato transparente. Um eletrodo metálico é aplicado, no topo do dispositivo, usando um processo de deposição por vácuo [8,11,14,23].

O cátodo no **LED** polimérico deve apresentar uma função trabalho que permita a injeção de elétrons dentro da camada polimérica sob uma baixa tensão. A dificuldade de se trabalhar com o cátodo encontra-se na facilidade com que o processo de corrosão provocada pelo  $O_2$  e  $H_2O$  atmosféricos acontecem. Deve ser lembrado que este material é um metal, usualmente utiliza-se o **Ca** e **Mg** ou então uma liga metálica desses metais [13].

A manufatura da camada de **ITO** é um parâmetro crítico na performance do **LED**. Uma limpeza química neste material não é suficiente para o desenvolvimento de uma boa performance do dispositivo, porém, um tratamento por ozônio e UV pode aumentar consideravelmente a eficiência desta camada. Uma alta percentagem de  $O_2$  na superfície do **ITO** é favorável para a injeção de buracos na camada polimérica, no entanto, a situação da superfície do **ITO** não é muito estável. Um aquecimento no **ITO** resulta num decréscimo da concentração de  $O_2$  em sua superfície [24]. Na Figura 1 temos uma representação sucinta da disposição das camadas na confecção de um **LED**.

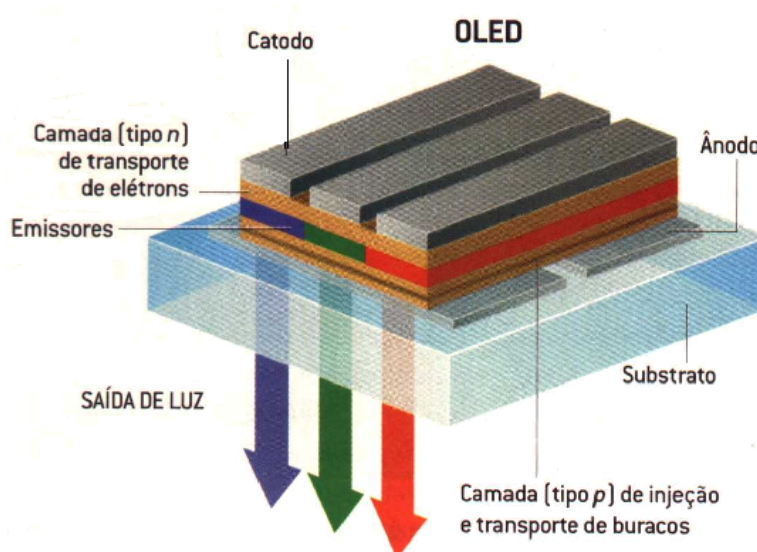


Figura 1: Constituição esquemática de um **LED** polimérico [20].

#### 1.4. TEORIA DE BANDAS

No estado sólido, os orbitais atômicos de cada átomo sobrepõem-se com os orbitais atômicos de seus átomos vizinhos, produzindo orbitais moleculares similares àqueles de moléculas pequenas. Na estrutura molecular o número de orbitais atômicos está em torno de  $10^{22}$  por cadeia carbônica, que é também igual ao número de orbitais. Quando temos muitos orbitais distribuídos em um mesmo nível energético forma-se algo similar a uma banda contínua de energia. A quantidade de elétrons e o local onde se situam a banda ocupada de menor energia (Banda de Valência - **BV**) e a banda vazia de maior energia (Banda de Condução - **BC**), irá depender de quantos elétrons os orbitais atômicos originais possuem e, também, da energia de tais orbitais. O espaçamento energético entre a **BV** e a **BC** é denominado *band gap*. As propriedades elétricas de materiais convencionais irão depender do preenchimento dessas bandas, quando temos bandas totalmente vazias ou preenchidas nenhuma condução é observada, porém quando o *band gap* é consideravelmente baixo, ocorre à temperatura ambiente, uma excitação térmica dos elétrons da **BV** para a **BC** (típico de semicondutores clássicos). No entanto quando o *band gap* é significativamente alto não ocorre excitação à temperatura ambiente (característica de materiais isolantes) [14].

Um material semicondutor pode ser transformado em um condutor por meio de dopagem; se os átomos incluídos em uma camada estiverem em menor número que os átomos que ali estavam antes, os elétrons serão efetivamente removidos, deixando buracos carregados positivamente (dopagem do tipo *p*). Inversamente, uma camada dopada de forma a ter um excesso de elétrons com carga negativa caracteriza uma dopagem do tipo *n*.



Quando um elétron encontra-se com um buraco, este decai, liberando certa quantidade de energia (de mesma magnitude que a diferença energética) na forma de um fóton de luz [20]. Uma representação da recombinação de portadores e das bandas de valência e condução podem ser melhor visualizadas através da Figura 2.

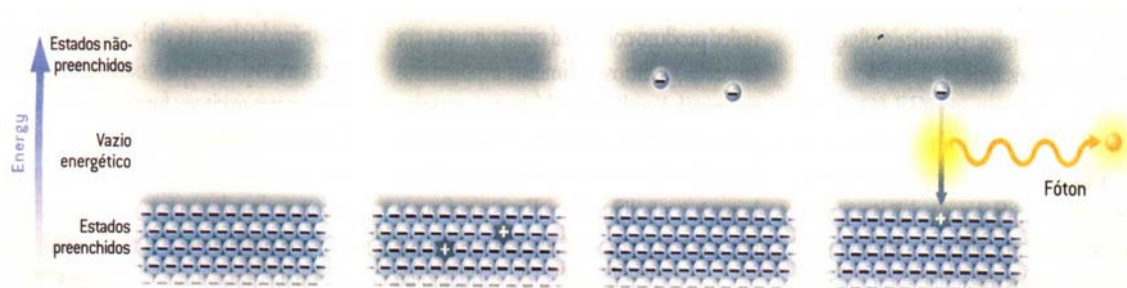


Figura 2: Representação das bandas de valência e de condução. a) polímero em seu estado fundamental; b) dopagem do tipo p; c) dopagem do tipo n; d) recombinação elétron/buraco formando fóton [20].

## 1.5. PORTADORES DE CARGA

Em um polímero ou qualquer outro sólido, o processo de ionização resulta na criação de um buraco no topo da **BV** (remoção de um elétron), criando um buraco ou radical catiônico que provoca uma delocalização parcial da carga através de várias unidades monoméricas, provocando assim, uma deformação na estrutura polimérica. Na física do estado sólido, um radical catiônico que é parcialmente delocalizado ao longo do segmento polimérico é denominado *polaron*.

Se outro elétron é removido do polímero oxidado contendo o *polaron*, duas coisas podem acontecer:

- o elétron pode ser retirado de outro segmento da cadeia polimérica, criando então outro *polaron* independente;
- o segundo *polaron* pode ser formado no mesmo segmento que o primeiro, originando um dicátion especial - *bipolaron*.

O *bipolaron* é definido como um par de cargas similares (dicátion) associado a uma forte distorção do retículo local. A formação de tal portador, implica que a energia ganha através da interação com o retículo é maior que a repulsão Coulômbica entre as duas cargas de mesmo sinal, confinadas no mesmo segmento da cadeia polimérica [1,25].

Um outro processo de formação de portadores de carga ocorre quando temos uma carga positiva isolada na cadeia polimérica, constituindo uma ligação no segmento adotado pela carga na cadeia, então, a geometria da estrutura corresponde a um dos poços de potenciais e o segmento adotado pela carga corresponde a outra barreira. Na denominação física, tal carga associada a propriedades de barreira é chamado por *soliton*, nome devido às propriedades desta onda solitária que pode se propagar sem provocar uma deformação considerável na cadeia polimérica. O *soliton* pode ser visto como uma excitação do sistema onde há condução a partir de um poço de potencial a um outro de mesma energia. Em uma cadeia longa, a densidade de spin em um *soliton* neutro (ou densidade de carga em um *soliton* carregado) é distribuída sob vários carbonos [1,9].

## 1.6. MECANISMO DE CONDUÇÃO

O processo de emissão de luz no **LED** ocorre quando o polímero é influenciado pelo campo elétrico de maneira suficiente forte para promover a injeção de portadores de carga positivos e negativos a partir dos eletrodos opostos (**Ca** e **ITO**). A captura dos portadores de cargas opostas, na região do filme polimérico, pode resultar na formação de *exciton* singlete (par elétron/buraco), o qual é gerado pela fotoexcitação através do gap  $\pi$ - $\pi^*$  [1,26]. O *exciton* singlete decai radiativamente com emissão de luz no comprimento de onda absorvido, sendo este dependente da energia do *band gap* [18]. As espécies carregadas (bipolarons) e *excitons* triplete fornecem as principais vias para que os processos de decaimento não-radiativo ocorram, diminuindo assim a eficiência quântica do processo de geração de radiação luminosa [27,28].

O processo de geração de luz em um dispositivo polimérico resume-se nos seguintes passos:

1. injeção de carga;
2. transporte dos portadores;
3. captura do par elétron-buraco;
4. decaimento radioativo do *exciton* produzido.

A injeção e o transporte de buracos a partir do eletrodo positivo dentro do filme polimérico, deve ser igualada à injeção e transporte dos elétrons pelo eletrodo negativo, torna-se claro então que a injeção de cargas a partir dos eletrodos necessita que estas superem ou atravessem a barreira energética nesta interface. Isto pode ser visto pelo exame das funções trabalho dos eletrodos e das posições dos orbitais **HOMO** e **LUMO** no polímero. No entanto,

a injeção de elétrons é mais difícil de ser realizada sem o uso de um metal reativo com baixa função trabalho (como o **Ca**), pois a barreira é determinada pela diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do polímero, sendo desejável que estas sejam de magnitude similar. A evidência mais clara a respeito da presença da barreira para injeção de carga é fornecida pelo descobrimento de que a densidade de corrente é dependente do campo elétrico que passa através do dispositivo. A mobilidade dos portadores não é muito conhecida, mas sabe-se que os buracos, no caso de polímeros com baixo potencial de ionização e afinidade eletrônica. O problema mais significativo, no contexto de injeção e transporte de carga concentra-se em não haver uma predominância de um tipo de carga, que atravessa os eletrodos sem o encontro com portadores de cargas de sinais opostos. Existem duas rotas para se controlar esse fluxo:

1. Igualar as barreiras para a injeção de buracos e elétrons, através da seleção das funções trabalho dos eletrodos metálicos (o uso do **Ca** tem apresentado uma melhor eficiência), no entanto, temos a desvantagem de usar um metal extremamente reativo frente ao ambiente, mas que apresenta uma função trabalho baixa. Esta reatividade restringe a aplicação desses metais nos dispositivos;
2. Confeccionar um dispositivo com no mínimo duas camadas semicondutoras, usando da hetero-conjunção entre eles, com o intuito de limitar o transporte de elétrons e buracos em direções opostas. Isto é uma estratégia desenvolvida para os dispositivos confeccionados a partir da sublimação de filmes poliméricos [8,27,29,].

Embora os **OLEDs** (**LEDs** orgânicos) e **LEDs** poliméricos (**PLEDs**) atuais conservem energia razoavelmente bem, há margem para melhorias significativas. Um fator limitante para os polímeros refere-se ao *spin* dos elétrons, as regras de interação para os *spins* dos elétrons e buracos ditam que para a maioria dos materiais, apenas um dentre cada quatro *excitons* formados será capaz de liberar sua energia como um fóton, ao passo que os demais perderão sua energia na forma de calor [2,20].

### 1.7. POLI(P-FENILENO) – PPP

O poli(p-fenileno) – **PPP** - é uma das estruturas poliméricas mais simples baseadas em anéis fenilênicos e uma das mais úteis, devido principalmente ao seu sistema planar  $\pi$ . Trata-se de um material marron-escuro, insolúvel, infusível e que apresenta uma baixa condutividade em seu estado fundamental, porém quando dopado por  $\text{AsF}_5$  sua condutividade apresenta-se na ordem de 500 S/cm. A sua característica mais marcante é que o **PPP** foi o primeiro polímero a apresentar eletroluminescência em comprimentos de onda azulados [2,5,14,20,26,30,31]. Comparando-se o **PPP** com outros polímeros que normalmente possuem uma baixa estabilidade química e térmica, resistência mecânica muito baixa, ou ainda possibilidades limitadas de se controlar o comprimento de onda, este apresenta como vantagens adicionais o fato de que seu *band gap* é estável ao ambiente até 400°C, e ainda, as suas propriedades estruturais e óticas podem ser modificadas e controladas por vários métodos químicos [32]. As desvantagens

que restringem a aplicação do **PPP** concentram-se no fato desse polímero ser insolúvel frente a todos os solventes orgânicos ou minerais, o que ilustra o motivo pelo qual as rotas de síntese usando benzeno ou seus derivados como reagente de partida não produzem polímeros com elevada massa molecular e longas cadeias lineares, em função destes serem polímeros muito rígidos [33].

A Figura 3 apresenta a unidade monomérica do **PPP**.

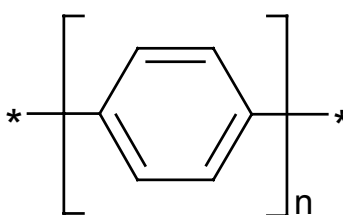


Figura 3: Unidade monomérica do **PPP**.

A oxidação química do benzeno foi investigada inicialmente no início dos anos 50, onde geralmente um produto escuro era obtido, o qual foi caracterizado somente nos anos 60 juntamente com a descrição de suas rotas de síntese. Devido a impossibilidade de produção de filmes de **PPP** através de uma solução usando-se a técnica de *spin coating*, esses polímeros têm sido obtidos principalmente através da evaporação de oligômeros puros. No entanto, existe uma outra possibilidade na qual é possível sintetizar e depositar simultaneamente o filme polimérico através de um processo eletroquímico.

As vantagens deste método são as seguintes:

1. deposição direta do filme polimérico sob o substrato desejado;
2. maior controle das propriedades mecânicas do filme, como por exemplo, a espessura [30,31,33].

O **PPP** consiste de anéis benzênicos ligados entre si, tendo seus comprimentos de ligação C-C entre esses anéis apresentando-se na ordem de 1,4 Å e os comprimentos de ligação C-C no anel mostram-se na ordem de 1,51 Å, sendo estes valores obtidos através de técnicas de análise cristalográfica. Seu oligômero com 6 anéis apresenta-se como uma estrutura quase planar, devido a uma forte interação de repulsão intramolecular entre os átomos de H ligados à posição  $\theta$ , visualizados na Figura 4.

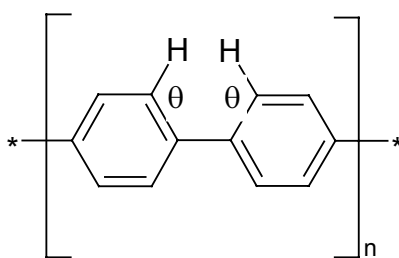


Figura 4: Representação dos átomos de H  $\theta$ , que provocam uma forte repulsão entre os anéis.

O ângulo de torção existente entre os anéis de **PPP** foram determinados com valores entre 20 a 30° (favorecendo uma estrutura não planar), enquanto que ângulos de torção com valores em torno de 0 a 10° relacionam-se com o efeito de conjugação e a energia do retículo cristalino, favorecendo uma estrutura planar [14,32,34]. Os resultados obtidos através de cristalografia de raios-X foram comparados com resultados oriundos de cálculos teóricos semi-empíricos (**AM1** e **PM3**) e *ab initio* (MP2/6-31G\*\*), em fase gasosa. Os resultados obtidos por **AM1** e *ab initio* obtiveram um ângulo de torção de 51 e 40°, respectivamente, enquanto que o **PM3** forneceu um ângulo de 0°. Através desses valores podemos inferir que o Hamiltoniano **PM3** considera a repulsão estérica dos H ligados à posição  $\theta$  do anel. No bifenil, a estrutura mais estável ocorre com ângulos de torção entre anéis com valores

próximos à 0 e 40°, sendo que resultados obtidos através do método **AM1** resultaram em ângulos na faixa de 40°, enquanto que o método **PM3** mostrou-se com valores próximos a 0° [35]. Até o momento não existe nenhuma evidência de que os anéis fenilênicos cristalizem-se em uma estrutura helicoidal, semelhante a estrutura de **DNA** [30], ou seja, os anéis fenilênicos não desenvolvem um ângulo de torção máximo entre si. As conformações *orto* e *meta* no material provocam um decréscimo na extensão da conjugação, para os quais os anéis com conformação *orto* reduzem a conjugação devido a sua coplanaridade ser impedida por efeito estérico, já o polímero com ligações *meta* apresenta uma redução no comprimento de conjugação devido aos elétrons  $\pi$  não poderem se delocalizar através dessa estrutura. O efeito estérico é fundamental para a estrutura que apresenta uma conformação exclusivamente *para* [31].

Através da Figura 5 podemos notar claramente o efeito na conjugação do **PPP** em sua forma *p* e *m*, onde a primeira estrutura apresenta um comprimento de conjugação maior que a última.

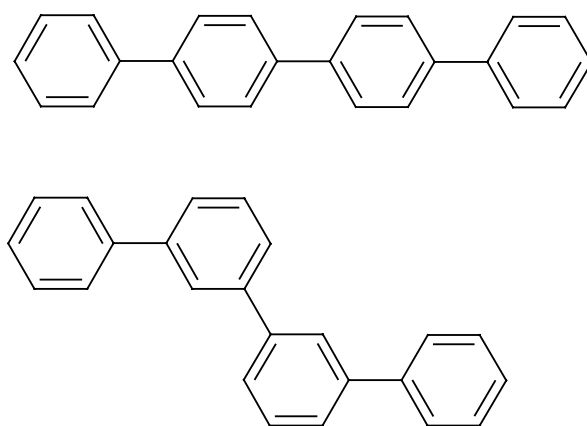


Figura 5: a) **PPP** na forma *p*, b) **PPP** na forma *m*.



O espectro eletrônico (UV-visível) do **PPP** é altamente dependente das rotas de síntese usadas para a obtenção deste material devido a disposição e tamanho das cadeias poliméricas e da presença de ligações cruzadas entre estas. Geralmente o valor de  $\lambda_{\text{max}}$  experimental encontra-se abaixo do valor descrito por cálculos teóricos (339 nm = 3,66 eV). Experimentalmente, o *band gap* do **PPP** apresenta-se com valores na região de 443 nm (2,8 eV), enquanto que cálculos teóricos **VEH** apontam para um valor igual a de 3,5 eV [32,34,35]. Estas diferenças em valores teóricos e experimentais ocorrem devido às abordagens específicas de cada método: no caso dos cálculos teóricos a molécula é tratada quase sempre de maneira isolada (interações com outras cadeias podem ser consideradas, porém um esforço computacional maior será requerido) em condições ideais, enquanto que experimentalmente um grande número de variáveis se faz presente, podendo alterar de forma significativa o espectro.

## 1.8 POLITIOFENO – PT

Nos últimos 20 anos as pesquisas referentes a polímeros que possuem heteroátomos na cadeia polimérica têm conduzido a uma melhoria nas propriedades elétricas destes materiais aliada a um maior controle no comprimento de onda emitido. O politiofeno – **PT** - é um bom candidato como material emissor em **LEDs** devido a sua apreciável condutividade e estabilidade. A primeira síntese do politiofeno foi descrita em 1883, através do processo de purificação do tiofeno usando-se o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que resultou em um

produto final escuro e insolúvel [8,16,36]. Existem duas grandes vantagens quando se trabalha com o **PT**:

1. facilidade de funcionalização em seu carbono  $\beta$ ;
2. pequeno impacto nas suas propriedades eletrônicas quando um substituinte é adicionado ao carbono  $\beta$  [10,37].

A Figura 6 representa a unidade monomérica do **PT**, destacando-se o carbono  $\beta$ .

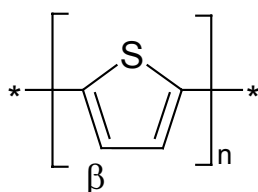


Figura 6: Representação do oligômero do **PT**.

A conformação mais estável do **PT** corresponde a uma situação onde temos uma cadeia coplanar e seus anéis adjacentes são conectados nas posições  $\alpha$  e alternadas de tal modo que os átomos de **E** encontram-se em direções opostas [21]. Tais estruturas são mostradas na Figura 7.

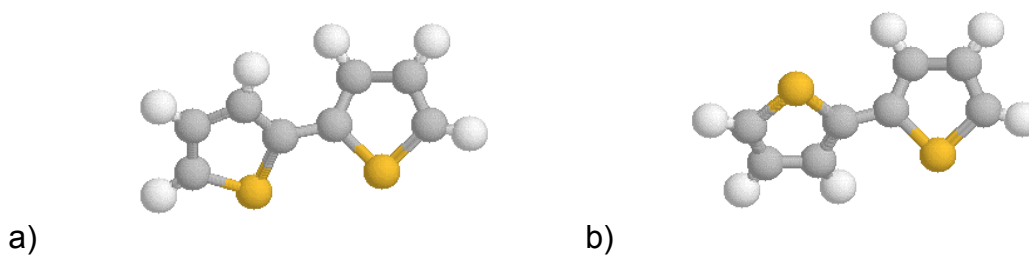


Figura 7: a) representação do **PT** com átomos de **Z**, na conformação S e b) e na conformação **E**.

O anel tiofênico apresenta-se com um par de ligações duplas e um par eletrônico isolado no átomo de **S**, que contribuem para a aromaticidade do anel. O par eletrônico isolado do **S** faz com que o polímero tenha um caráter básico, e a repulsão existente entre esses elétrons provoca uma sobreposição parcial dos elétrons- $\pi$  nos átomos de carbono e enxofre, juntamente com uma conjugação “forçada” e uma substancial perda de aromaticidade no anel tiofênico [38].

O politiofeno pode ser sintetizado quimicamente a partir do tiofeno dihalogenado através de uma polimerização de deshalogenação. Esta síntese conduz a uma estrutura polimérica com 50% de cristalinidade, sendo o produto extremamente estável ao ambiente e termicamente estável até 400°C em atmosfera inerte [35,39]. A síntese eletroquímica do **PT**, geralmente realizada em meio ácido, tem sido realizada com relativa eficiência. O filme é depositado no ânodo durante o processo, sendo este utilizado na preparação de polímeros como o politiofeno e poli(3-metiltiofeno), o qual não é processável após a sua formação final. No entanto, na polimerização eletroquímica, a aplicação dos polímeros ainda é baixa e esses materiais geralmente não apresentam uma estrutura definida, sendo que a sua morfologia e condutividade dependem diretamente dos eletrólitos-suporte, temperatura, pH do meio reacional [38,39]. Uma outra forma de obtenção dos politiofenos é sua síntese através da rota de Grignard. Os polímeros obtidos por essa rota apresentam uma baixa condutividade quando comparados com outras maneiras de obtenção, porém a rota de Grignard produz politiofenos com uma estrutura definida, desde que não ocorram migrações de substituintes durante este processo [39].

Os politiofenos, assim como a maioria dos compostos poliaromáticos, são insolúveis em solventes orgânicos em função da rigidez de sua cadeia. Esta baixa solubilidade e processabilidade, assim como os problemas referentes a caracterização dos politiofenos têm sido contornadas através da adição de grupos substituintes às posições 3 e 4 do anel tiofênico [8]. Este é um resultado importante, uma vez que os únicos solventes apropriados para polímeros condutores são o  $\text{AsF}_5$  e o  $\text{I}_5$ , os quais não são indicados para fins industriais devido a sua alta toxicidade e reatividade ambiental [38,39].

Os poli(3-alkiltiofenos) apresentam um arranjo molecular regular e possuem uma extensa conjugação  $\pi$  ao longo de sua cadeia polimérica, permitindo-lhes desenvolver uma alta condutividade. O **PT** e os poli(3-alkiltiofenos) não são estáveis em seu estado dopado **n**, assim sua condutividade tende a decrescer rapidamente durante o processo de emissão de luz em um **LED**. Este é um sério empecilho para a aplicação em escala industrial dos politiofenos. Um método para contornar este fator é provocar uma redução no potencial de oxidação do polímero, isto é realizado através da introdução de um grupo metoxi ao **PT**, pois o poli(3-metoxitiofeno) é estável em seu estado dopado [39]. A caracterização dos poli (3-alkiltiofenos) através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear – **RMN** – mostra que esses polímeros possuem um número de acoplamentos irregulares no que concerne a posição dos grupos alquilas, estes são referidos como acoplamentos cabeça-cabeça ou cabeça-cauda. A presença de um acoplamento cabeça-cabeça apresenta um grande número de interações estereais desfavoráveis à coplanaridade, o que reduz significativamente a conjugação dando origem a um polímero com baixa condutividade, como já descrito anteriormente [8,39].

A preparação de polímeros conjugados com baixos *band gaps* é extremamente importante na compreensão da relação entre a estrutura eletrônica com a condutividade elétrica. Os *band gaps* estão relacionados com a extensão da conjugação, transferência de carga intramolecular e hiper- valência dos heteroátomos, sendo estes fatores extremamente dependentes da regularidade da estrutura polimérica. A introdução de grupos doadores de elétrons tais como o grupo metoxi, provocam uma redução apreciável no *band gap*. Os polímeros substituídos com tais grupos geralmente são transparentes em seu estado dopado (ânion). Algumas alternativas são buscadas para obter-se materiais com *band gaps* relativamente baixos. Uma dessas diz respeito a copolímeros de monômeros doadores de elétrons com monômeros receptores de elétrons, o que origina uma transferência de carga intramolecular [39].

Uma propriedade interessante e intrigante dos **PTs** substituídos é a sua dependência da absorção no ultravioleta com a temperatura; um aumento na temperatura muda o  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção para comprimentos de onda menores. Este termocromismo aumenta com o incremento da variação conformacional na cadeia aromática, que por sua vez é o resultado de um aumento na desordem das cadeias substituídas [8].

## 1.9 MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

A utilização de computadores direcionados à resolução de problemas em química iniciou-se recentemente, e sem dúvida, devido ao grande desenvolvimento de sua capacidade de processamento. Dessa forma os

computadores acabaram por tornar-se uma ferramenta fundamental para estudos relacionados aos sistemas químicos, sendo que a ciência dos polímeros é uma área que tem se destacado neste tipo de estudo. Através dos métodos de mecânica-quântica podemos entender e inferir a respeito da estrutura eletrônica de um material polimérico para conseguir uma maior compreensão de suas propriedades físicas, permitindo a investigação das moléculas de um ponto de vista próprio.

Os métodos de Mecânica Quântica permitem a obtenção confiável de dados tais como a geometria e energia dos sistemas, podendo-se quantificar as propriedades relacionadas com estes (dados espectroscópicos, densidade de carga, momento dipolar entre outros).

A Mecânica Quântica postula a existência de uma função de onda, simbolizada através da letra grega  $\Psi$ , que contém toda a informação possível a respeito do sistema. Para obtermos essa função de onda é necessário a resolução da equação de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

onde **H** é o operador hamiltoniano que inclui as energias cinética e potencial dos núcleos e elétrons, e **E** a energia do sistema. Apesar de sua simplicidade aparente, a resolução analítica desta equação é restrita apenas para sistemas hidrogenóides; quando se tenta a sua aplicação em sistemas mais complexos, torna-se necessário utilizar-se de simplificações, tais como a aproximação de Born-Oppenheimer que considera o movimento dos núcleos de forma muito mais lenta em comparação com a movimentação dos elétrons. Outras simplificações introduzidas, residem na simplificação da função de onda em

termos de orbitais moleculares (aproximação orbital), e a expressão destes orbitais como a combinação linear de orbitais atômicos (aproximação **MO-LCAO**).

Praticamente existem três metodologias básicas de cálculo para a obtenção da função de onda:

1. os métodos *ab initio* ou primeiros princípios, empregam o formalismo mecânico-quântico de forma severa, não utilizando de parâmetros empíricos e sim de magnitudes físicas mais elementares ( $h$ ,  $m_e$ , por exemplo). O método do campo auto-consistente ou de Hartree-Fock (**HF**), baseia-se no teorema variacional e procura pela função de onda que minimize a energia do sistema. A função de onda é calculada considerando-se que cada elétron se move em um campo eletrostático que é função dos núcleos e do campo gerado pelos demais elétrons. Desta maneira a consideração de que cada elétron interage com os demais que constituem o sistema não é feita pelo método **HF**.
2. A maneira mais indicada para se incluir a correlação eletrônica é a interação de configurações (**CI**). Por este método, representa-se o estado eletrônico fundamental de uma molécula através de uma combinação de todos os estados eletrônicos possíveis (num cálculo denominado **full-CI**). Muitas vezes a expansão deve ser restrita a uma série de poucos estados eletrônicos acessíveis (**CI** truncado). De um modo geral, o método **CI** permite a obtenção de uma descrição não-relativística (desprezando-se as variações de massas que ocorrem nos elétrons cuja energia é muito negativa) o mais completa possível de um sistema molecular.

3. Os métodos semi-empíricos surgiram com a intenção de proporcionar um estudo mais abrangente e completo sobre as propriedades moleculares de sistemas químicos complexos, de uma maneira que fossem suficientemente precisas e confiáveis. Além disto, não apresentam os inconvenientes dos procedimentos *ab initio* no que se refere ao tempo computacional elevado, sendo aplicáveis a moléculas com algumas centenas de átomos. Para estes serem executados, introduz-se uma série de simplificações na expressão do Hamiltoniano **HF**, que são compensados pela inclusão de um conjunto de parâmetros. Os métodos semi-empíricos mais utilizados são: *Austin Method* - *AM1* e o *Parametrization Method 3* - *PM3* e *ZINDO/1* e *ZINDO/S*, desenvolvidos por Dewar, Stuart e Zerner, respectivamente [40].

### 1.10 DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS – AM1 E PM3

Os métodos semi-empíricos são todos métodos de Campo Auto-Consistente (**SCF**), onde todas as integrais calculadas são determinadas por aproximações, ou seja, o cálculo das integrais não é levado à cabo e sim substituído por parâmetros pré-otimizados. Além disso, eles aplicam um conjunto de funções de base restrito a um orbital *s* e três orbitais *p* ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ) por átomo não hidrogenóide e acabam ignorando as integrais de sobreposição na equação secular. Desta forma, resolve-se:



$$|H - ES| = 0 \quad (2)$$

a expressão:

$$|H - E| = 0 \quad (3)$$

nas quais  $H$  é o determinante secular,  $S$  é a matriz *overlap*, e  $E$  é o conjunto de auto-valores.

Deve-se ressaltar que os métodos computacionais são apenas modelos para se resolver um problema, por outro lado, não existe muita vantagem em se resolver a equação de Schrödinger em sistemas complexos, nos quais o sistema foi abreviado para que os cálculos fossem realizados. Os métodos semi-empíricos são então um meio termo: eles são simultaneamente suficientemente precisos e velozes no estudo de sistemas complexos [41].

### 1.11 ESPECTRO ELETRÔNICO

Um dos problemas no tratamento de moléculas poliatômicas, seguindo o método de campo auto-consistente **SCF (SELF CONSISTENT FIELD)** mais comum (tratamento oriundo da genialidade dos Focks – pai e filho) [42,43] é que os valores da energia de dissociação de algumas ligações são extremamente discordantes dos valores experimentais, causado principalmente pela desconsideração das interações de spins opostos. A utilização do método de interação de configurações (**CONFIGURATION**

INTERACTION) é uma das alternativas para a resolução deste problema, pois este consiste na substituição dos orbitais moleculares do sistema por uma ou mais funções de onda, inicialmente ocupadas, por um orbital virtual. Isto é equivalente a fazer uma excitação de um elétron para um orbital de maior energia, fazendo com que o sistema saia do estado fundamental (excitação monoelétrica). Da mesma forma, pode haver a substituição de dois spin-orbitais ocupados por dois spin-orbitais virtuais, tendo-se assim uma excitação dupla ou bi-elétrica [43]. Os cálculos de interação de configurações fornecem as energias, as frequências (comprimento de onda) das transições e as forças de oscilador proporcionais (que serão assumidos neste trabalho diretamente às intensidades dos sinais espectroscópicos calculados) que são grandezas correlacionadas aos momentos de dipolo de transição. Assim, os cálculos **CI** são muito úteis para se prever o espectro eletrônico de moléculas [5,16,43,44].

Em todos os casos, a excitação com a maior força de oscilador calculada é tomada como a energia de excitação ( $\Omega_{\text{máx}}$ , análogo ao  $\lambda_{\text{máx}}$  medido experimentalmente). A energia de excitação é usada para comparações teórico-experimentais. A título de exemplo, um erro de 1 nm no comprimento de onda corresponde a erros de energia de 0,031 eV em 200 nm e 0,006 eV em 460 nm. O desempenho de um método computacional pode ser determinado através da precisão das energias de transição resultantes e através das forças de oscilador determinadas [6].

## 2. OBJETIVOS

- Otimizar as estruturas moleculares dos polímeros orgânicos **PPP**, **PT**, copolímero bifenil-tiofeno **PPP-PT** e os copolímeros substituídos com grupos halogenados, alquilados e alcoilados, obtendo assim suas conformações termodinamicamente estáveis;
- Estudar as diferenças apresentadas entre o copolímero e os polímeros **PPP** e **PT**, individualmente;
- Determinar as energias e a natureza das transições eletrônicas e simular os seus respectivos espectros eletrônicos;
- Estudar o efeito de grupos substituintes (halogênios,  $\text{OCH}_3$  e  $\text{CH}_3$ ) no *band gap* do copolímero **PPP-PT**;
- Comparar os resultados oriundos das metodologias **AM1//INDO/S** e **PM3//INDO/S**.

## 3. METODOLOGIA

As geometrias dos oligômeros (até seis unidades monoméricas<sup>\*</sup>) foram otimizadas utilizando-se as parametrizações semi-empíricas **AM1/PM3**, disponíveis no programa **MOPAC 6.0** executado em um microcomputador padrão IBM-PC em ambiente FreeBSD [45,46]. Estas geometrias otimizadas serviram como ponto de partida para a execução dos cálculos **CI**.

---

<sup>\*</sup> O tamanho do maior oligômero, levando em conta ramificações na cadeia, a ser trabalhado foi escolhido com base nos recursos computacionais disponíveis e por já retratar assintoticamente o polímero com cadeia de tamanho infinito.

Os cálculos de interação de configuração, realizados com o objetivo de prever-se a energia do *band gap* e calcular o espectro eletrônico, foram executados utilizando-se o método **CI-RHF-INDO/S**, executável em ambiente Windows NT (ArgusLab) ou no programa **ZINDO** no sistema operacional FreeBSD [47].

Os espectros de absorção foram simulados a partir do *output* do cálculo **INDO/S**, assumindo-se um formato *lorentziano* para as curvas, como mostrado na equação (4);

$$y = y_0 + \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad (4)$$

Onde:

y = sinal simulado

y<sub>0</sub> = linha de base

A = área entre a curva simulada e o eixo das abscissas

W = largura da banda

x<sub>0</sub> = centro da banda

A linha de base é tomada como zero nos espectros de absorção, o centro da banda é retirado do arquivo de saída do cálculo e corresponde ao sinal calculado. As áreas **A** são proporcionais às forças de oscilador calculadas e foram normalizadas entre si para que a maior assumisse o valor de  $1,0 \times 10^3$ . As larguras das bandas foram assumidas constantes e iguais para todos os sinais. Seu valor define a forma do espectro: larguras pequenas

conduziam a espectros em forma de linha, enquanto que, grandes *W* conferiam formas mais abauladas às mesmas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Usando as geometrias otimizadas com **AM1** e **PM3**, as transições eletrônicas para cada espécie foram calculadas através da metodologia **INDO/S**. Optamos por otimizar a geometria dos materiais poliméricos através das parametrizações semi-empíricas **AM1** e **PM3**, uma vez que discute-se a respeito da eficiência de tais métodos, e estas apresentam um desempenho que varia de acordo com o sistema em estudo. Comparando-se os resultados experimentais (ângulos diédricos) com os cálculos percebemos que nenhum dos métodos apresentou grande eficiência, sendo que o erro aparente nos valores de ângulos diédricos foi extremamente elevado. Na sequência das otimizações submetemos os resultados aos cálculos **CI**. Uma explicação plausível para que uma mesma espécie química apresente diferentes perfis em seu espectro simulado, baseia-se no fato de que as pequenas diferenças observadas nas geometrias otimizadas por **AM1** e **PM3** podem ser preponderantes. O copolímero constitui de 2 unidades de **PPP** e 1 unidade de **PT**, em função de na prática a utilização do bifenil **PPP** requerer condições mais amenas de síntese do que uma unidade de fenil.

## 4.1. COPOLÍMERO PPP-PT E SEUS PRECURSORES

### 4.1.1 GEOMETRIA

Os primeiros resultados na análise da geometria foram realizados sobre os polímeros **PPP**, **PT** e o copolímero **PPP-PT**. Os valores de comprimentos de ligação C-C (Å) apresentaram-se com valores entre 1,38 a 1,51 Å e os valores dos ângulos de ligação C-C-C apresentaram-se próximos a região compreendida entre 109 e 120°, corroborando com a identificação do sistema de ligações conjugadas uma vez que esses são valores intermediários à ligações simples ( $sp^3$ ) e duplas ( $sp^2$ ). Merecem destaque os ângulos diédricos (C-C-C-C) desses polímeros, que variaram distintamente para os métodos **AM1** e **PM3**. Observamos valores de diédricos próximos a 40° para cálculos **AM1**, enquanto que para o **PM3** esses valores apresentaram-se com valores de 0 ou 180°, mostrando-nos que esse copolímero apresenta uma torção entre os dois anéis fenilênicos e entre os fenilênicos e tiofênicos, que podem modificar de maneira substancial a condutividade do material, uma vez que um polímero coplanar apresenta uma maior condutividade, reduzindo o band gap enquanto o comprimento de conjugação aumenta. Em função da magnitude da cadeia carbônica do copolímero **PPP-PT**, apenas um segmento de sua cadeia é mostrada na Figura 8.

A Tabela I apresenta a descrição dos valores mostrados na Figura 8.

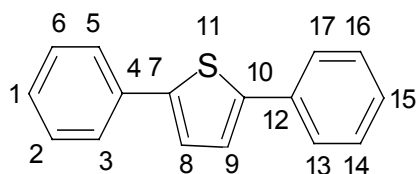


Figura 8: Representação do copolímero **PPP-PT**.

Tabela I: Valores representativos para as distâncias ( $d$ ), ângulos ( $\theta$ ) e ângulos diédricos ( $\phi$ ) do copolímero **PPP-PT**.

<b>PPP-PT</b>	<b>PM3</b>	<b>AM1</b>
$d_{C7-C4}$	1,45	1,44
$d_{C7-C8}$	1,37	1,38
$d_{C8-C9}$	1,43	1,42
$d_{C9-C10}$	1,37	1,38
$d_{C10-C12}$	1,45	1,44
$\theta_{C8-C7-C4}$	125,0	126,3
$\theta_{C13-C12-C10}$	120,0	120,7
$\theta_{C8-C9-C10}$	112,8	112,0
$\phi_{C8-C7-C4-C5}$	142,7	155,8
$\phi_{C8-C7-C4-C3}$	-36,7	-24,2
$\phi_{C13-C12-C10-S11}$	143,0	155,5
$\phi_{C13-C12-C10-C9}$	-36,7	-24,3

As geometrias otimizadas do copolímero, obtidas pelos métodos **AM1-PM3** estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

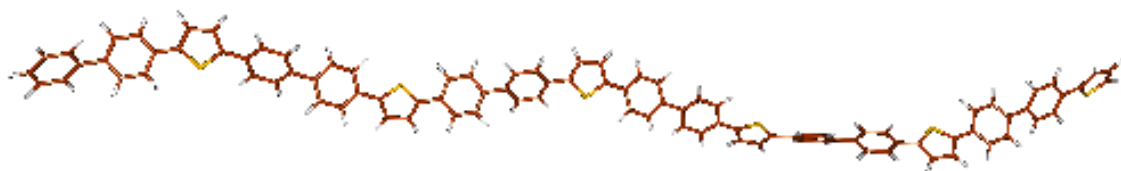


Figura 9: Geometria do copolímero **PPP-PT** otimizada por **AM1**.

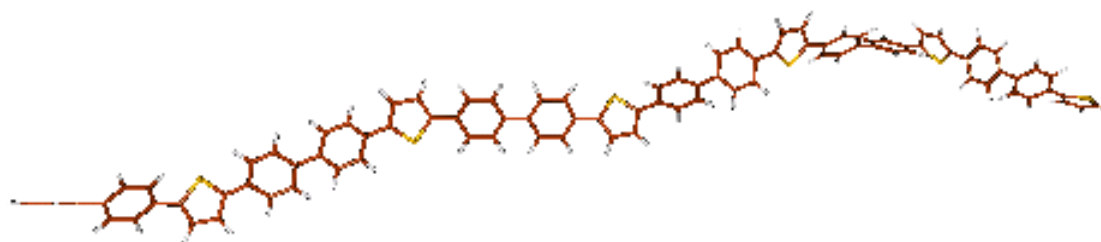


Figura 10: Geometria do copolímero **PPP-PT** otimizada por **PM3**.

Observando as Figuras 9 e 10, nota-se as diferenças referentes as geometrias otimizadas calculadas. A estrutura obtida através do método **PM3** apresenta-se, relativamente, com uma maior planaridade do que sua contraparte obtida pelo método **AM1**. Com o intuito de comparar os resultados de otimização de geometria, plotamos o inverso dos calores de formação ( $\Delta_f H$ ) em função do número de anéis, esperando-se obter uma curva assintótica para ambos os métodos. Na Figura 11 temos esses resultados, onde as curvas são semelhantes.

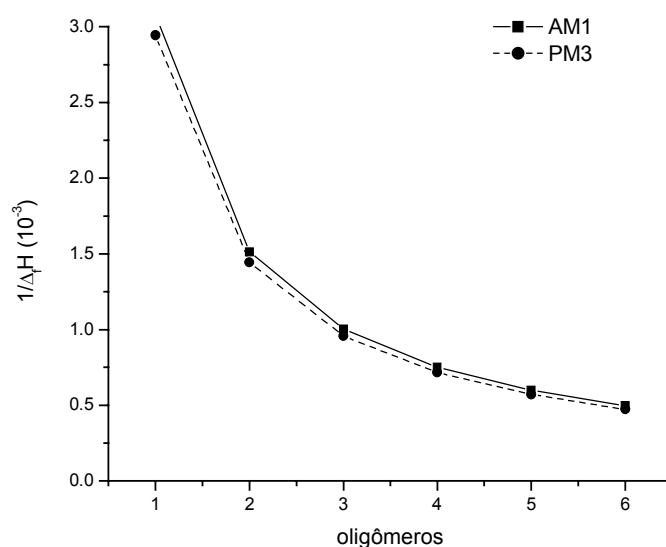


Figura 11: Comparação entre os inversos dos calores de formação dos oligômeros do copolímero **PPP-PT**.



#### 4.1.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

O resultado dos cálculos **PM3//INDO/S** realizados sobre o hexâmero do **PPP** resultou em um *band gap* em torno de 3,58 eV (346 nm), enquanto que para os métodos **AM1//INDO/S** esse valor apresentou-se em torno de 3,99 eV correspondendo a um sinal em 310 nm. Os valores do *band gap* experimentais para o **PPP** [32,34,35], mostram valores próximos a 2,8 eV (443 nm). Desta maneira o erro relativo entre os resultados por nós calculados e os experimentais, para o **PPP**, ficaram em torno de 27,8 % e 42,5 % para os métodos **PM3//INDO/S** e **AM1//INDO/S**, respectivamente. O *band gap* experimental descrito para o **PT** corresponde a aproximadamente 2,0 eV (620 nm) [10], enquanto que o *band gap* calculado através do método **AM1//INDO/S** apresentou-se na região de 2,68 eV (~ 462 nm), e o *band gap* obtido pelo método **PM3//INDO/S** resultou em 2,71 eV (~ 456 nm), assim temos um erro relativo entre os resultados calculados e os experimentais, para o **PT**, de 34,0 % e 35,5 % para os métodos **AM1//INDO/S** e **PM3//INDO/S**, respectivamente. Através da comparação entre os resultados experientais e teóricos, observamos uma concordância apreciável entre estes.

Os valores calculados para os precursores do copolímero **PPP-PT** sugere que um **LED** confeccionado a partir **PT** poderá emitir comprimentos de onda em tons esverdeados. Com os mesmos resultados mostrados anteriormente, podemos estimar que o copolímero **PPP-PT** deverá apresentar o primeiro e mais intenso sinal no espectro simulado na região entre 350 – 450 nm. Isto é congruente com a literatura disponível [48] que prevê que um copolímero deverá apresentar propriedades luminescentes intermediárias às

de seus precursores. O sinal mais intenso calculado para o copolímero **PPP-PT** comprovou-se estar situado em uma região intermediária em relação a seus precursores. Pelo método **AM1//INDO/S**, o *band gap* do copolímero apresentou-se em 3,23 eV com sinal em 384 nm, enquanto que para o **PM3//INDO/S** o valor encontrado foi de 3,83 eV (~ 323 nm). O **LED** construído com o copolímero deverá apresentar emissão de luz na região do UV-vis próximo. Nas Figuras 12 e 13 temos a comparação entre os espectros eletrônicos do **PPP**, **PT** e **PPP-PT** simulados para ambos cálculos mecânico-quânticos, na faixa de 200 nm até 800 nm – exatamente a faixa abrangida pelo espectrômetro UV-Visível disponível no Departamento de Química / UFPR. Nos presentes espectros damos ênfase à região no qual situam-se as bandas, desconsiderando a região acima de 500 nm, uma vez que não obtivemos nenhum sinal no intervalo de 500-800 nm.

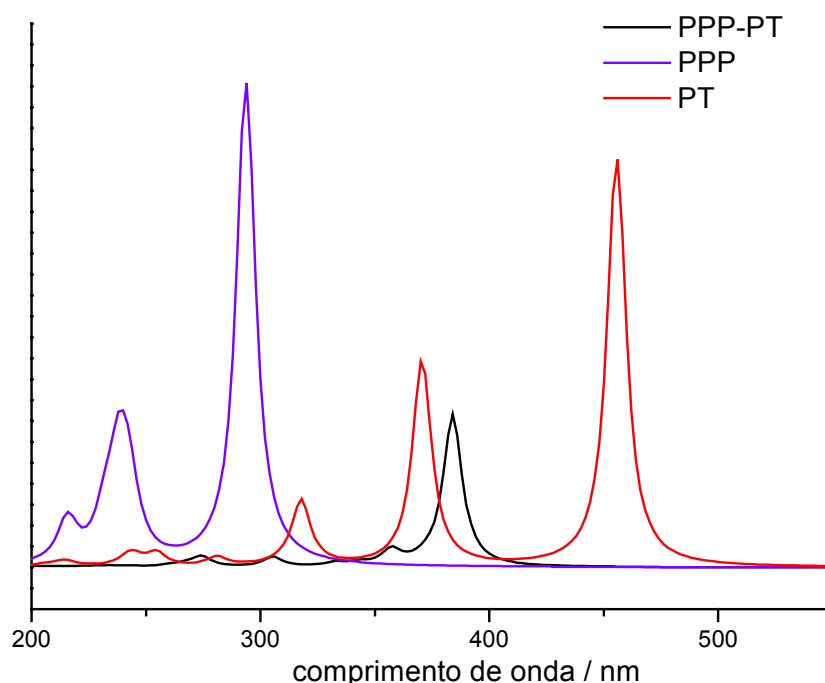


Figura 12: Comparação entre os espectros eletrônicos simulados dos polímeros **PPP**, **PT** e do copolímero **PPP-PT** por **AM1//INDO/S**.

Tabela II: Valores referentes às transições mais intensas visualizados na Figura 12, para os polímeros **PPP**, **PT** e **PPP-PT**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
<b>PPP</b>	310	2,33734	3,99
<b>PT</b>	462	1,59821	2,68
<b>PPP-PT</b>	384	6,05423	3,23

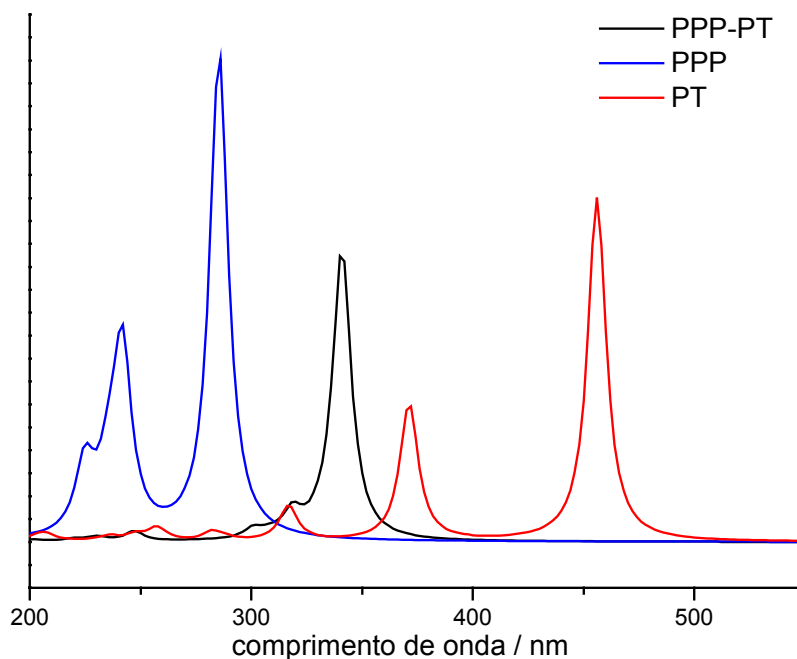


Figura 13: Comparação entre os espectros eletrônicos simulados dos polímeros **PPP**, **PT** e do copolímero **PPP-PT** por **PM3//INDO/S**.

Tabela III: Valores referentes às transições mais intensas visualizados na Figura 13, para os polímeros **PPP**, **PT** e **PPP-PT**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
<b>PPP</b>	346	2,45548	3,58
<b>PT</b>	456	1,77288	2,71
<b>PPP-PT</b>	323	4,98519	3,83

Através da comparação dos espectros simulados nas Figuras 12 e 13 vemos que os resultados oriundos do método **AM1//INDO/S** mostram uma emissão de comprimento de onda na região do visível para o copolímero **PPP-**

**PT**, enquanto que o espectro obtido através do método **PM3//INDO/S** apresentou sinais na região do visível próximo. Os espectros calculados foram concordantes para ambos os métodos, uma vez que o copolímero **PPP-PT** apresentou-se em uma região intermediária entre seus precursores. A característica principal observada nestas as transições é o envolvimento de orbitais de fronteira (**HOMO-LUMO**) no sinal mais intenso, formados preferencialmente por funções de base atômicas dos átomos de carbono do anel tiofênico.

Comparando-se os valores de *band gaps* para os oligômeros do copolímero, visualizados na Figura 14, nota-se perfeitamente uma correspondência nos valores de *band gap* para os resultados oriundos do método **AM1//INDO/S**, uma vez que estes valores decrescem assintoticamente com o aumento no comprimento de conjugação. Os valores oriundos da metodologia **PM3//INDO/S** mostram-se anômalos, pois os valores dos *band gaps* tendem a aumentar com o aumento da cadeia do oligômero.

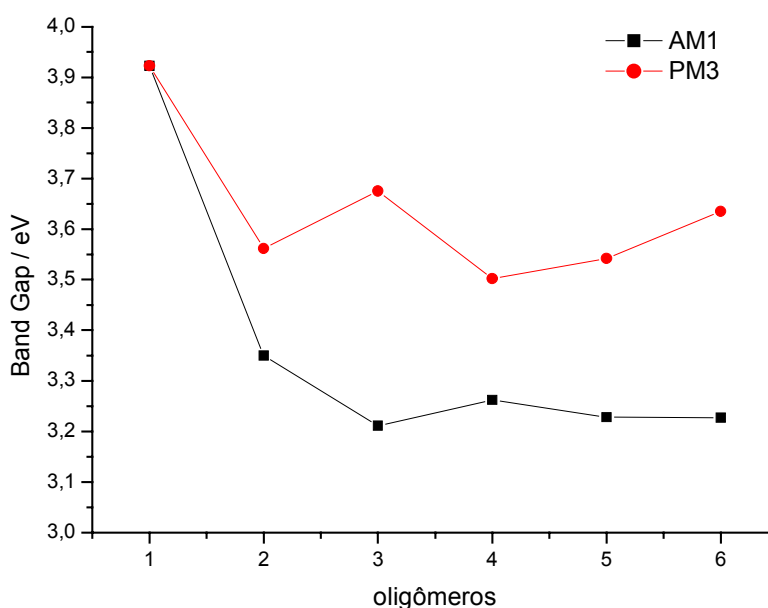


Figura 14: Comparação entre os *band gaps* obtidos pelas metodologias **AM1** e **PM3//INDO/S**.

Através da Combinação Linear de Orbitais Atômicos – **CLOA**- podemos compreender como se processa a transferência de densidade eletrônica no hexâmero do copolímero. De uma maneira ilustrativa as transferências de densidade eletrônica para as duas metodologias serão apresentadas. Primeiramente, na Tabela IV e Figura 15 temos os valores obtidos através dos cálculos **AM1//INDO/S**.

As representações assumidas para os orbitais atômicos são as seguintes:

- orbitais totalmente preenchidos são representantes do **HOMO**;
- orbitais quadriculados são representantes do **LUMO**;
- orbitais listrados são perpendiculares ao plano principal da molécula (quando todos os orbitais são perpendiculares, estes são representados normalmente).

Tabela IV: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT** obtido através das metodologias **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 241 -0,246524			LUMO OM # 242 -0,023794		
C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,201	C <sub>49</sub>	p <sub>x</sub>	-0,187
C <sub>49</sub>	p <sub>x</sub>	-0,196	C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	-0,186
C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	0,194	C <sub>67</sub>	p <sub>x</sub>	-0,169
C <sub>67</sub>	p <sub>x</sub>	-0,190	C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	-0,163
C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	-0,166	C <sub>58</sub>	p <sub>x</sub>	-0,159

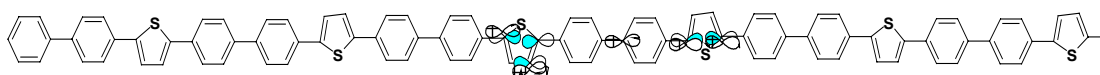


Figura 15 –a: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

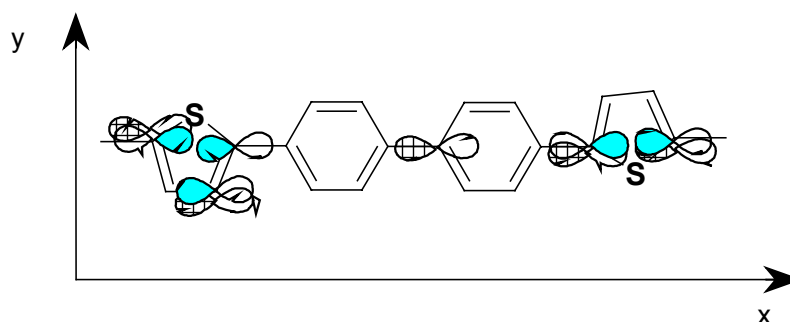


Figura 15 – **b**: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**. Destacou-se o segmento envolvido.

A representação na Figura 15 visualizamos claramente que a transferência de densidade de carga está envolvendo orbitais atômicos nos mesmos átomos de carbono, ou seja, ocorre uma transferência de orbitais preenchidos para orbitais vazios dos mesmos átomos, envolvendo anéis tiofênicos. Para uma visualização mais clara, o eixo x está mostrado no plano da molécula, enquanto que na verdade este eixo está perpendicular ao plano desta. Desta maneira fica mais claro a identificação da formação de uma ligação  $\pi$  para o orbital molecular **HOMO**.

A seguir, na Tabela V e Figura 16 temos os mesmos resultados para o hexâmero do copolímero **PPP-PT**, porém para a metodologia **PM3//INDO/S**.

Tabela V: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT** obtido através das metodologias **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 241 -0,254825			LUMO OM # 242 -0,015626		
C <sub>67</sub>	p <sub>x</sub>	0,244	C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	0,219
C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	-0,244	C <sub>67</sub>	p <sub>x</sub>	0,217
C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	0,204	C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	-0,173
C <sub>65</sub>	p <sub>x</sub>	-0,2	C <sub>83</sub>	p <sub>z</sub>	-0,172
C <sub>81</sub>	p <sub>z</sub>	0,178	C <sub>65</sub>	p <sub>x</sub>	-0,167

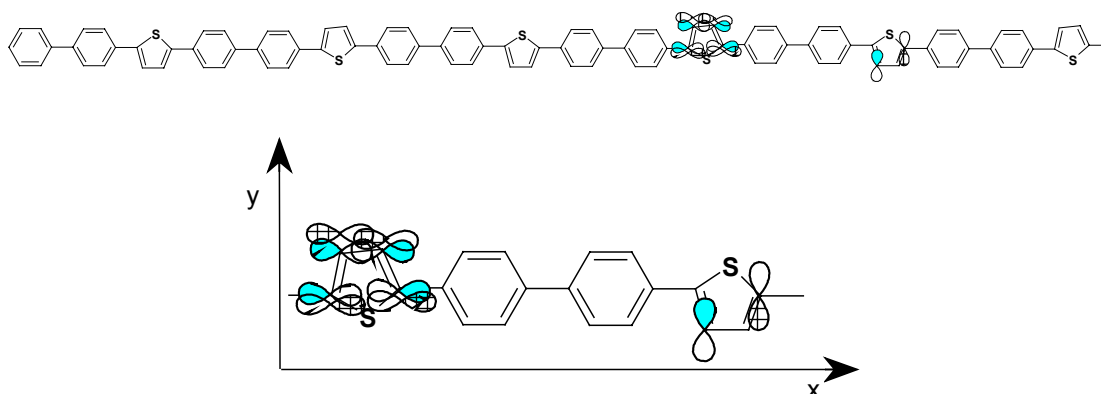


Figura 16: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destacou-se o segmento envolvido.

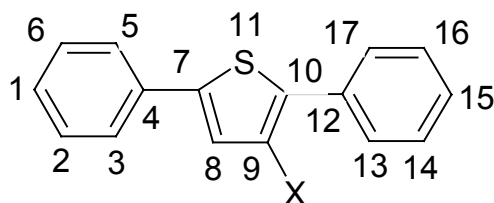
Para uma melhor visualização destacou-se o segmento da cadeia envolvendo os orbitais atômicos (**OA**) para os cálculos **PM3//INDO/S**. Temos a predominância do envolvimento dos **OA** de um anel tiofênico, onde a transferência de carga se processa entre orbitais preenchidos e vazios dos mesmos átomos de carbono. Caracteriza-se a formação das ligações  $\sigma$  para o **HOMO** e a formação das ligações  $\sigma^*$  para o **LUMO** no anel tiofênico. A molécula apresentada aqui está no plano xy.

## 4.2 COPOLÍMERO SUBSTITUÍDO COM HALOGÊNIOS

### 4.2.1 GEOMETRIA

Os halogênios constituem uma das possibilidades de substituição no anel tiofênico. Considerou-se aqui o caso onde **F**, **Cl**, **Br** e **I** foram substituídos em todos os anéis tiofênicos em uma única posição. A intenção de fazer-se este experimento partiu do princípio de que tais substituintes possuem pares

de elétrons livres, os quais podem influenciar no mecanismo de transição eletrônica, alterando a composição das bandas de valência e/ou de condução e, por consequência, o *band gap* do polímero. A representação destes polímeros está descrita na Figura 17 e na Tabela VI.



X= F, Cl, Br e I

Figura 17: Representação para o copolímero substituído com halogênios.

Tabela VI: Valores de comprimento (**d**), ângulos de ligação (**θ**) e ângulos diédricos (**φ**) referentes à substituição dos halogênios no copolímero **PPP-PT**.

<b>PPP-PT-X</b>	<b>PM3</b>	<b>AM1</b>
<b>d</b> <sub>C7-C4</sub>	1,45	1,44
<b>d</b> <sub>C7-C8</sub>	1,37	1,39
<b>d</b> <sub>C8-C9</sub>	1,43	1,43
<b>d</b> <sub>C9-C10</sub>	1,38	1,38
<b>d</b> <sub>C10-C12</sub>	1,45	1,44
<b>d</b> <sub>F-C9</sub>	1,33	1,34
<b>d</b> <sub>Cl-C9</sub>	1,66	1,67
<b>d</b> <sub>Br-C9</sub>	1,85	1,84
<b>d</b> <sub>I-C9</sub>	1,95	2,00
<b>θ</b> <sub>C8-C7-C4</sub>	124,7	128,0
<b>θ</b> <sub>C13-C12-C10</sub>	119,9	120,7
<b>θ</b> <sub>C8-C9-C10</sub>	113,9	111,4
<b>φ</b> <sub>C8-C7-C4-C5</sub>	142,0	-154,3
<b>φ</b> <sub>C13-C12-C10-C11</sub>	133,8	-153,5

A seguir serão apresentadas as geometrias otimizadas para ambos métodos de cálculo **AM1** e **PM3**.



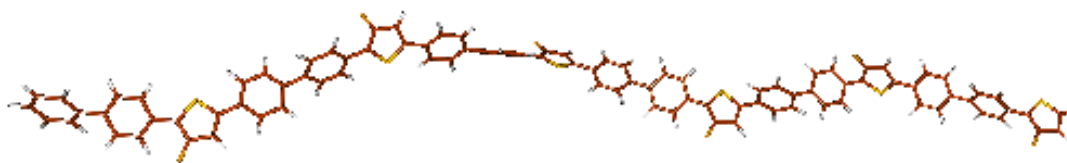


Figura 18: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-F** obtido por **AM1**.

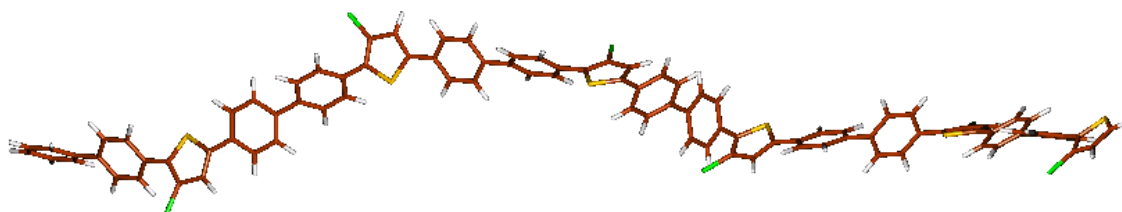


Figura 19: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-Cl** obtido por **AM1**.

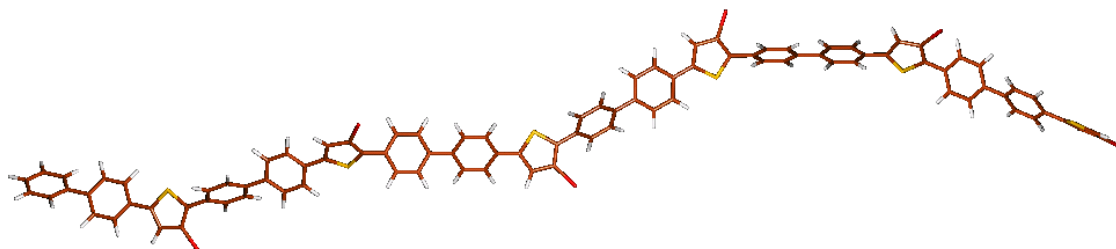


Figura 20: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-Br** obtido por **AM1**.

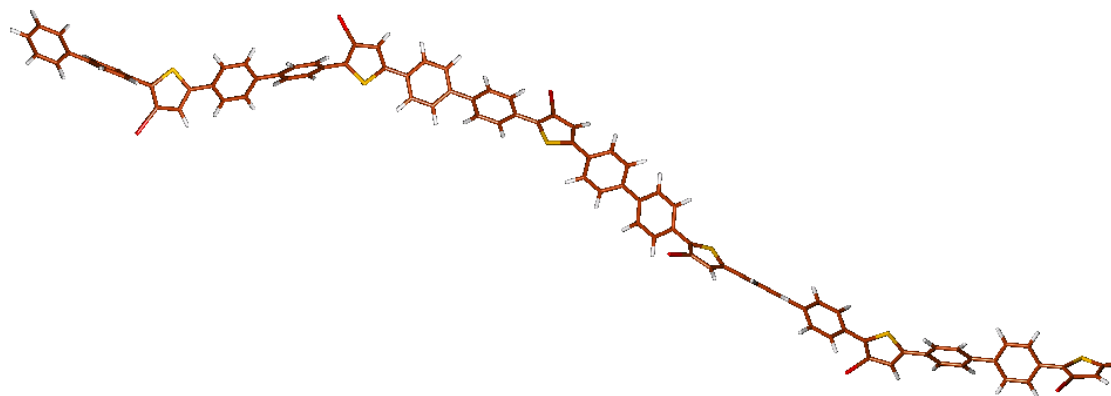


Figura 21: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-I** obtido por **AM1**.

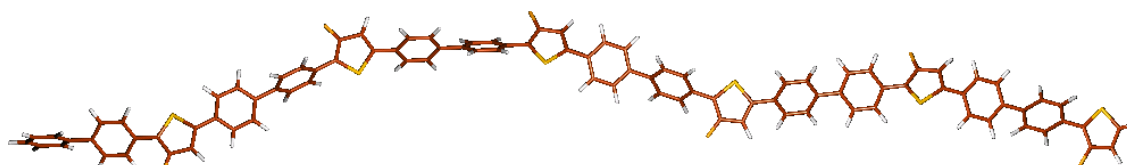


Figura 22: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-F** obtido por **PM3**.

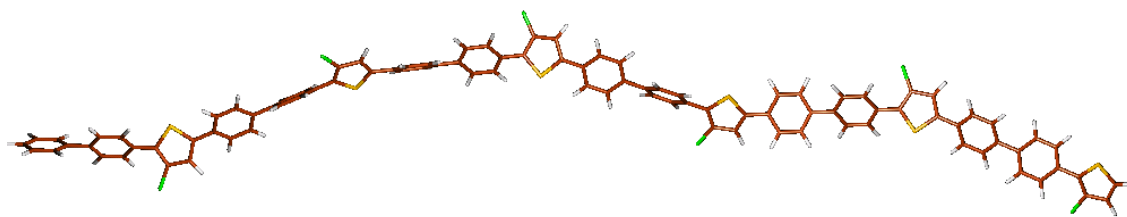


Figura 23: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-Cl** obtido por **PM3**.

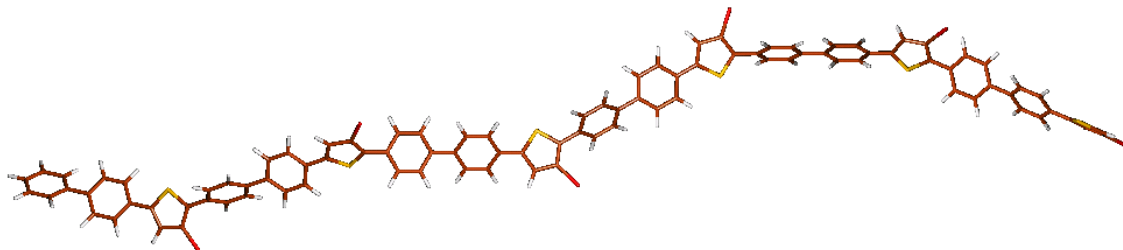


Figura 24: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-Br** obtido por **PM3**.

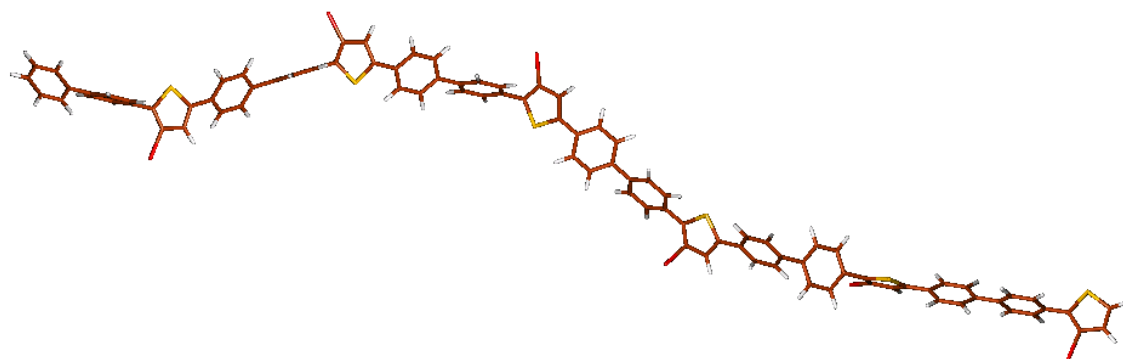


Figura 25: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-I** obtido por **PM3**.

Comparando-se as geometrias apresentadas nas Figuras 18 a 25 nota-se que não ocorreram variações significativas entre os métodos de cálculo empregados, porém, notamos que o copolímero apresenta-se com planaridade diferente dentro da família dos halogênios, ou seja, um material substituído com iodo é mais planar do que aquele que foi substituído com flúor.

### 4.2.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

A Figura 26 apresenta os espectros eletrônicos simulados, obtidos através do método **AM1//INDO/S**.

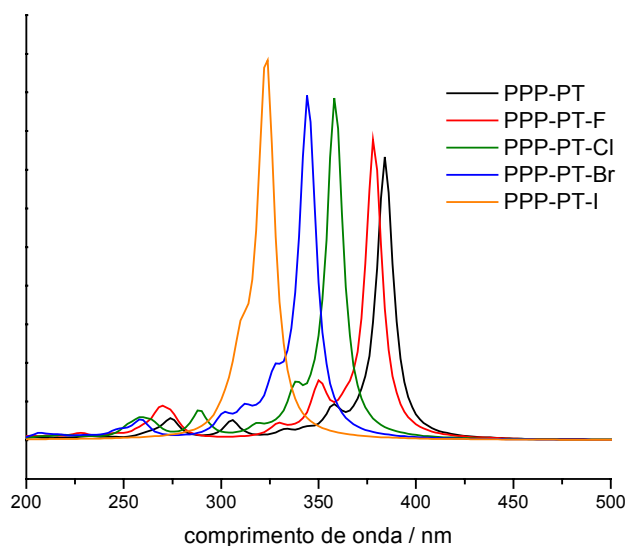


Figura 26: Comparação entre os espectros do copolímero **PPP-PT** substituído com F, Cl, Br e I, obtidos através das metodologias **AM1//INDO/S**.

As tabelas VII a X resumem as primeiras transições eletrônicas, bem como as respectivas força de osciladores e seus valores em eV para cada espécie calculada pela metodologia **AM1//INDO/S**.

Tabela VII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-F** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1º	378,3	4,77983	3,27
2º	363,9	0,22914	3,4
3º	350,3	0,7764	3,54

Tabela VIII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-Cl** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	358,4	5,08304	3,46
2°	349,2	0,14815	3,55
3°	338	0,54818	3,67

Tabela IX: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-Br** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	344,5	5,02159	3,6
2°	336,8	0,1917	3,68
3°	327,4	0,62762	3,78

Tabela X: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-I** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	323,2	4,50128	3,83
2°	316,8	0,0918	3,91
3°	310,2	0,76701	4,00

Com a plotagem das curvas, notamos um aumento do *band gap* em função do aumento do raio atômico e redução da eletronegatividade do halogênio substituinte. Como este fator é determinante na condutividade do material, através dos resultados obtidos por **AM1//INDO/S**, possivelmente o copolímero substituído com flúor deverá apresentar emissões de luz na região do visível próximo, enquanto que a utilização de substituintes menos eletronegativos provocará emissões em energias maiores. Nas tabelas XI a XIV e Figuras 27 a 30 temos a representação do orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do copolímero substituído com halogênios, através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Tabela XI: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-F** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,25284			LUMO OM # 260 -0,029978		
C <sub>30</sub>	p <sub>z</sub>	0,199	C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	0,208
C <sub>32</sub>	p <sub>z</sub>	-0,187	C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	0,204
C <sub>13</sub>	p <sub>x</sub>	-0,174	C <sub>84</sub>	p <sub>x</sub>	0,176
C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,161	C <sub>81</sub>	p <sub>z</sub>	0,170
C <sub>24</sub>	p <sub>z</sub>	0,160	C <sub>68</sub>	p <sub>x</sub>	-0,163

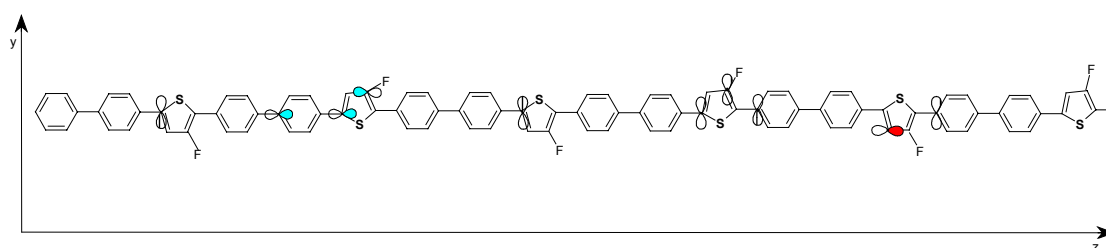


Figura 27: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-F**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Tabela XII: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-Cl** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,258004			LUMO OM # 260 -0,024998		
C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,184	C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	-0,198
C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	-0,183	C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	-0,198
C <sub>30</sub>	p <sub>z</sub>	0,179	C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	-0,191
C <sub>32</sub>	p <sub>z</sub>	-0,171	C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	-0,186
C <sub>38</sub>	p <sub>z</sub>	-0,170	C <sub>55</sub>	p <sub>x</sub>	-0,172

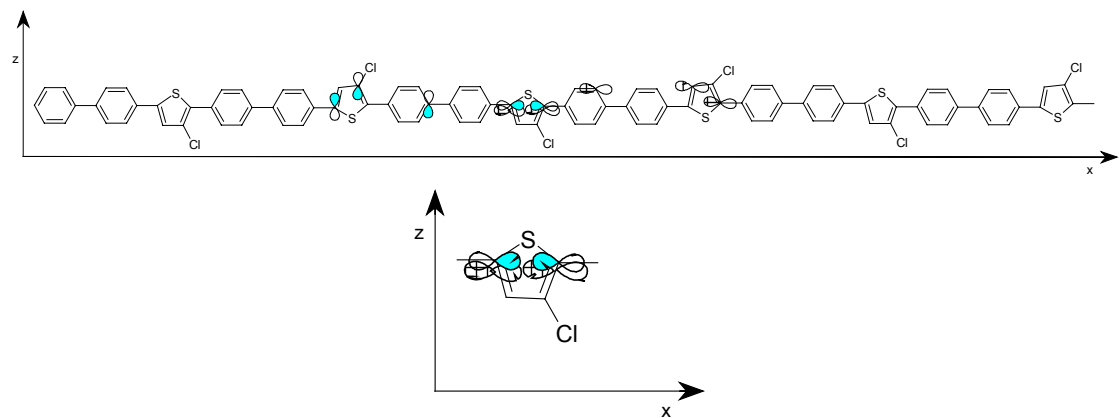


Figura 28: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-Cl**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**. Destaca-se um dos segmentos envolvidos.

Tabela XIII: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-Br** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,26328			LUMO OM # 260 -0,023267		
C <sub>67</sub>	p <sub>y</sub>	-0,233	C <sub>67</sub>	p <sub>y</sub>	-0,214
C <sub>64</sub>	p <sub>y</sub>	0,229	C <sub>64</sub>	p <sub>y</sub>	-0,198
C <sub>65</sub>	p <sub>y</sub>	0,197	C <sub>58</sub>	p <sub>y</sub>	-0,172
C <sub>66</sub>	p <sub>y</sub>	-0,185	C <sub>65</sub>	p <sub>y</sub>	0,170
C <sub>75</sub>	p <sub>z</sub>	-0,168	C <sub>49</sub>	p <sub>y</sub>	-0,170

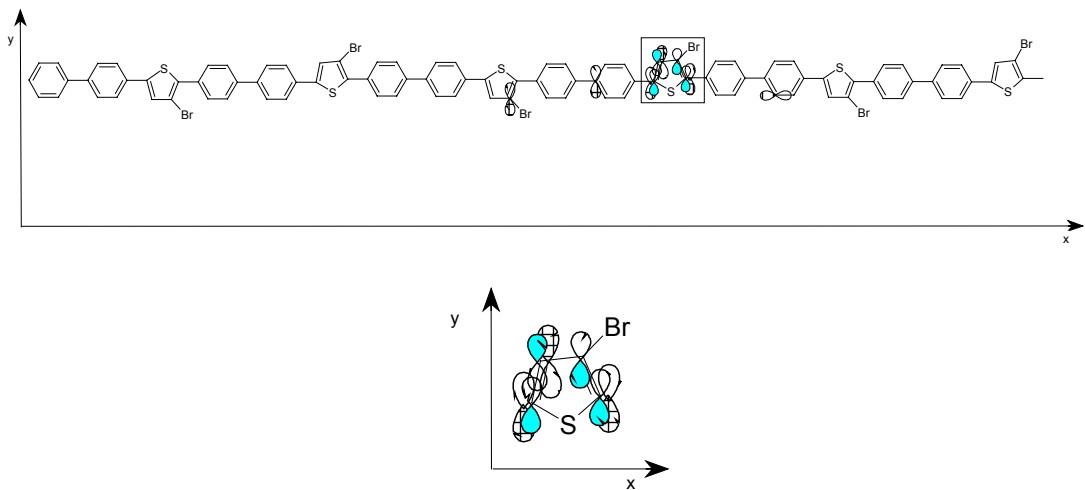


Figura 29: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-Br**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**. Destaca-se o segmento envolvido.

Tabela XIV: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-I** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,266556			LUMO OM # 260 -0,0134		
C <sub>71</sub>	p <sub>z</sub>	0,266	C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	0,259
C <sub>69</sub>	p <sub>z</sub>	-0,240	C <sub>46</sub>	p <sub>z</sub>	0,244
C <sub>89</sub>	p <sub>z</sub>	-0,223	C <sub>53</sub>	p <sub>z</sub>	-0,242
C <sub>73</sub>	p <sub>z</sub>	-0,222	C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	0,236
C <sub>86</sub>	p <sub>z</sub>	0,197	C <sub>49</sub>	p <sub>z</sub>	0,222

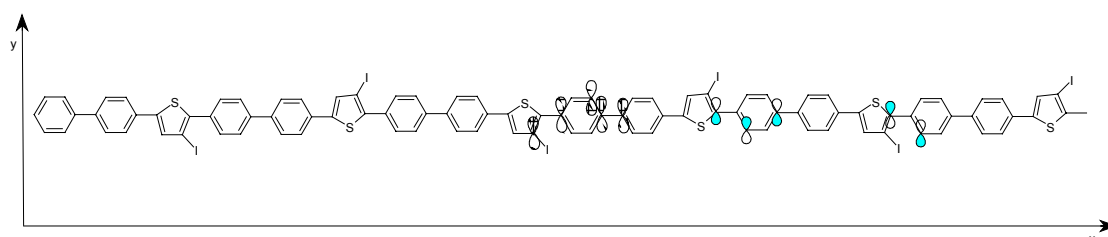


Figura 30: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-I**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

A análise de tais resultados nos mostra que (segundo a metodologia **AM1//INDO/S**) ocorre de maneira predominante nos copolímeros **PPP-PT-F** e **PPP-PT-Cl**, uma transferência de densidade eletrônica entre orbitais atômicos de átomos de carbono de anéis tiofênicos vicinais. Deve-se ressaltar que para a substituição com **Cl**, também ocorre a transferência de orbitais preenchidos para orbitais virtuais dos mesmos átomos de carbono. Nestes dois casos não se podem caracterizar os perfis de ligação. A substituição com **Br** apresenta uma transferência de densidade eletrônica entre orbitais cheios e vazios dos mesmos átomos de carbono do mesmo anel tiofênico, onde podemos identificar ligações  $\pi$  e  $\pi^*$ , devido aos orbitais p<sub>z</sub> estarem perpendiculares ao plano da molécula. A representação para o copolímero **PPP-PT-I** envolve a transferência de densidade eletrônica entre anéis fenilênicos e tiofênicos

vicinais, caracterizando uma ligação  $\pi^*$  para o orbital molecular **LUMO**, nesta situação todos os orbitais atômicos estão perpendiculares ao plano da molécula.

Os espectros eletrônicos simulados pelos métodos **PM3//INDO/S** mostraram-se discordantes uma vez que estes não prevêem diferenças na estrutura eletrônica quando se adiciona um forte eletro-doador ou um eletro-doador fraco. O único ponto em comum com os resultados gerados para ambas metodologias, refere-se ao copolímero substituído com *iodo*. Na Figura 31 temos as referidas plotagens obtidas com auxílio do método **PM3//INDO/S**.

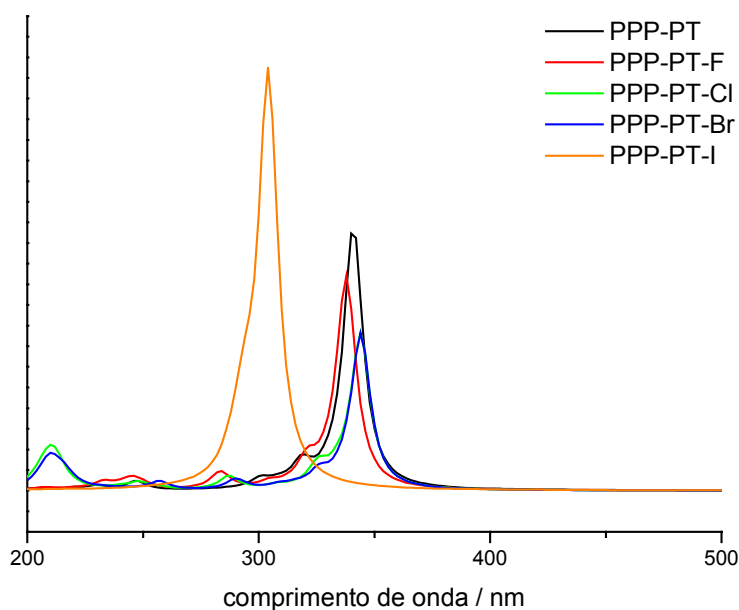


Figura 31: Comparação entre os espectros do copolímero **PPP-PT** substituído com **F**, **Cl**, **Br** e **I**.

Na Tabelas XV a XVIII apresentamos as 3 primeiras e mais intensas transições observadas para o copolímero substituído com halogênios, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**.



Tabela XV: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-F** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	377,9	4,77117	3,67
2°	330,1	0,18886	3,75
3°	321,0	0,55274	3,86

Tabela XVI: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-CI** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	344,4	4,83552	3,6
2°	334,3	0,3237	3,7
3°	325,7	0,6339	3,8

Tabela XVII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-Br** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	344,1	5,27133	3,60
2°	336,0	0,19365	3,69
3°	326,0	0,46182	3,80

Tabela XVIII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-I** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	304,2	4,20743	4,07
2°	299,1	0,12452	4,14
3°	293,9	0,63267	4,21

Nas Figuras 32 a 35 e nas Tabelas XIX a XXII apresentamos os valores referentes aos orbitais atômicos envolvidos, bem como sua representação na estrutura do copolímero.

Tabela XIX: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-F** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,262157			LUMO OM # 260 -0,01961		
C <sub>13</sub>	p <sub>x</sub>	-0,205	C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	-0,218
C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,192	C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	-0,216
C <sub>16</sub>	p <sub>x</sub>	0,184	C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	-0,174
C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	-0,181	C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	-0,174
C <sub>30</sub>	p <sub>z</sub>	0,169	C <sub>49</sub>	p <sub>x</sub>	0,170

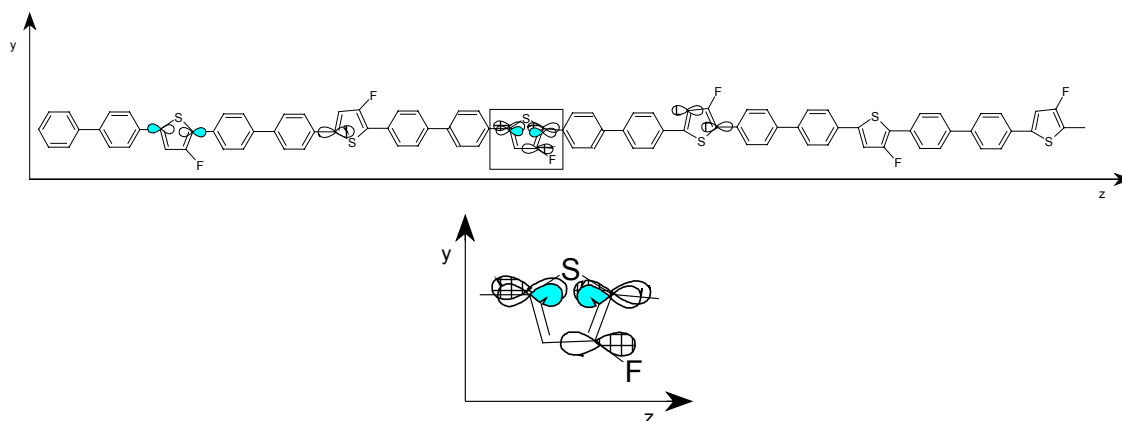


Figura 32: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-F**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destaca-se o segmento envolvido.

Tabela XX: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-CI** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,262521			LUMO OM # 260 -0,020455		
C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,193	C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,227
C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	-0,191	C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	0,221
C <sub>13</sub>	p <sub>x</sub>	-0,190	C <sub>48</sub>	p <sub>x</sub>	-0,169
C <sub>16</sub>	p <sub>x</sub>	0,176	C <sub>49</sub>	p <sub>x</sub>	-0,169
C <sub>48</sub>	p <sub>x</sub>	0,172	C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	0,167

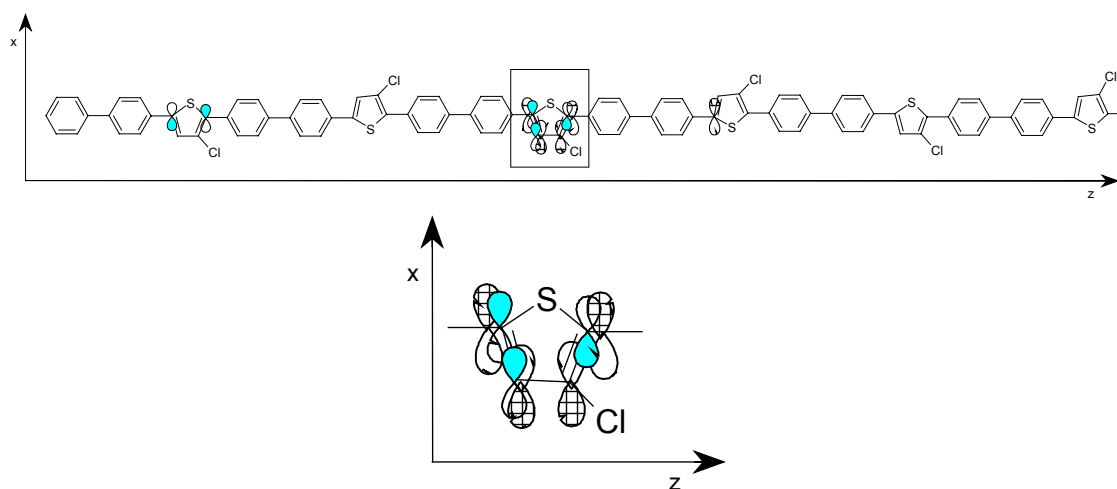


Figura 33: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-Cl**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destaca-se o segmento envolvido.

Tabela XXI: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-Br** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,265642			LUMO OM # 260 -0,023481		
C <sub>67</sub>	p <sub>y</sub>	0,237	C <sub>67</sub>	p <sub>y</sub>	0,226
C <sub>64</sub>	p <sub>y</sub>	-0,233	C <sub>64</sub>	p <sub>y</sub>	0,223
C <sub>65</sub>	p <sub>y</sub>	-0,199	C <sub>65</sub>	p <sub>y</sub>	-0,169
C <sub>66</sub>	p <sub>y</sub>	0,198	C <sub>66</sub>	p <sub>y</sub>	-0,167
C <sub>75</sub>	p <sub>y</sub>	0,163	C <sub>75</sub>	p <sub>z</sub>	-0,153

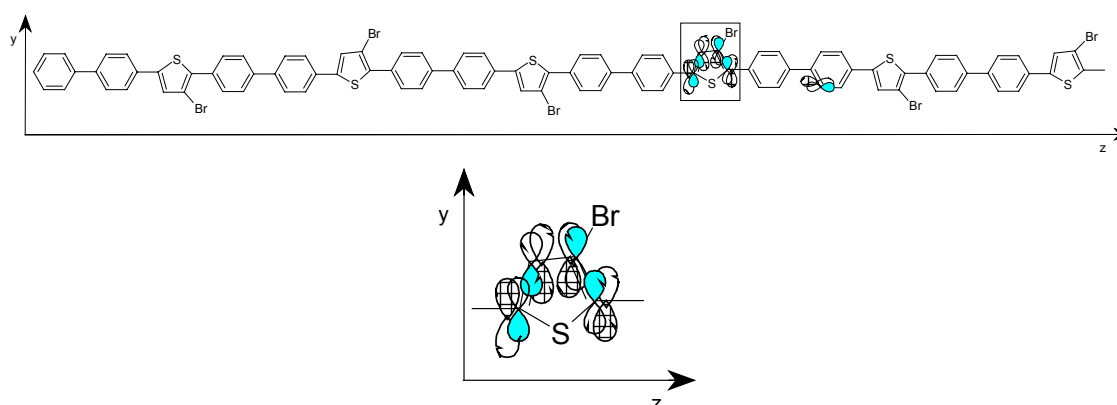


Figura 34: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-Br**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destacou-se o segmento envolvido.

Tabela XXII: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do hexâmero do copolímero **PPP-PT-I** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,27297			LUMO OM # 260 -0,009047		
C <sub>89</sub>	p <sub>z</sub>	-0,336	C <sub>37</sub>	p <sub>z</sub>	0,233
C <sub>86</sub>	p <sub>z</sub>	0,303	C <sub>35</sub>	p <sub>z</sub>	0,226
C <sub>87</sub>	p <sub>z</sub>	0,295	C <sub>39</sub>	p <sub>z</sub>	-0,219
C <sub>71</sub>	p <sub>z</sub>	0,218	C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	-0,210
C <sub>88</sub>	p <sub>z</sub>	-0,215	C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	-0,202

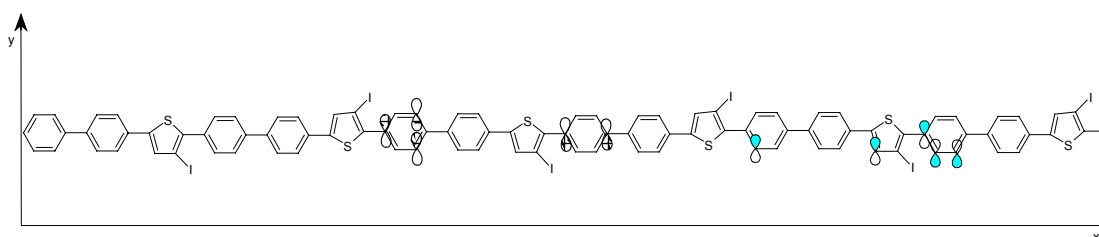


Figura 35: Representação para os orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa para o hexâmero do **PPP-PT-I**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**.

Através dos resultados obtidos pela metodologia **PM3//INDO/S** vemos que a transferência de densidade eletrônica ocorre de maneira predominante e similar para os copolímeros **PPP-PT-F**, **PPP-PT-Cl**, **PPP-PT-Br**, ou seja, ocorre o envolvimento de orbitais atômicos preenchidos e vazios dos mesmos átomos de carbono de anéis tiofênicos. Através da Figura 34 podemos caracterizar ligações  $\pi$  e  $\pi^*$  para os orbitais moleculares **HOMO** e **LUMO**, no anel tiofênico. De maneira singular, o copolímero **PPP-PT-I** apresenta uma transferência de densidade eletrônica ocorrendo entre anéis fenilênicos isolados. A substituição com **I** caracteriza ligações  $\pi$  e  $\pi^*$  no anel fenilênico.

### 4.3 COPOLÍMERO SUBSTITUÍDO COM GRUPAMENTOS ALQUILAS

#### 4.3.1 GEOMETRIA

O grupamento alquila, outro grupo bastante utilizado para se confeccionar **LEDs** baseados em polímeros substituídos foi considerado. Partimos do menor grupo substituinte ( $\text{CH}_3$ ) e estendemos sua cadeia até o  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , mantendo a cadeia do copolímero **PPP-PT** com seis unidades monoméricas, sendo que em uma posição no anel tiofênico ocorreu a substituição de um átomo de **H** por um grupamento alquila. Estes materiais foram montados visando prever não apenas o efeito do grupo substituinte, mas também a magnitude da alteração provocada por um aumento no tamanho do grupo substituinte. A Figura 36 apresenta um segmento da cadeia do copolímero **PPP-PT** substituído com o grupamento hexila, e a Tabela XXIII mostra os valores referentes a Figura 36.

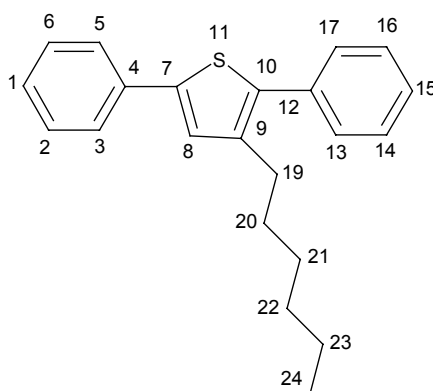


Figura 36: Representação do monômero do copolímero **PPP-PT** substituído com grupamentos hexilas.

Tabela XXIII: Valores referentes ao **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, com comprimentos (**d**), ângulos de ligação (**θ**) e diédricos (**φ**).

PPP-PT-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	PM3	AM1
<b>d</b> <sub>C7-C4</sub>	1,45	1,44
<b>d</b> <sub>C7-C8</sub>	1,37	1,39
<b>d</b> <sub>C8-C9</sub>	1,43	1,43
<b>d</b> <sub>C9-C10</sub>	1,37	1,38
<b>d</b> <sub>C10-C12</sub>	1,45	1,44
<b>d</b> <sub>C19-C9</sub>	1,47	1,47
<b>θ</b> <sub>C8-C7-C4</sub>	124,7	127,5
<b>θ</b> <sub>C13-C12-C10</sub>	119,9	120,6
<b>θ</b> <sub>C8-C9-C10</sub>	112,3	112,1
<b>φ</b> <sub>C8-C7-C4-C5</sub>	-142,8	138,9
<b>φ</b> <sub>C8-C7-C4-C3</sub>	36,6	-41,6
<b>φ</b> <sub>C13-C12-C10-C11</sub>	179,5	155,0
<b>φ</b> <sub>C13-C12-C10-C9</sub>	-66,9	-24,7

A seguir as geometrias otimizadas a partir da metodologia **AM1**, serão mostradas.

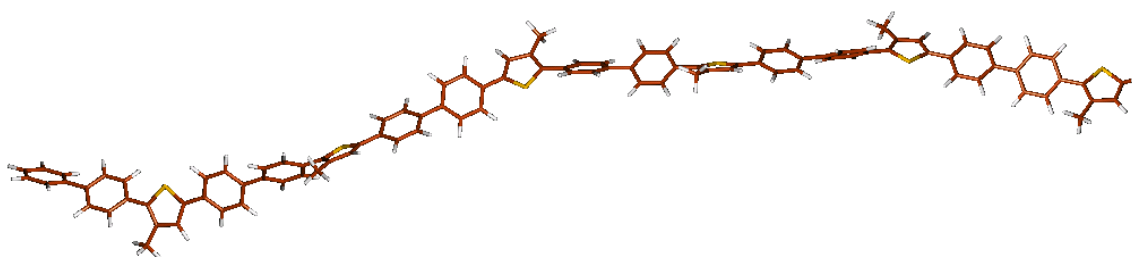


Figura 37: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** obtido pelo método **AM1**.

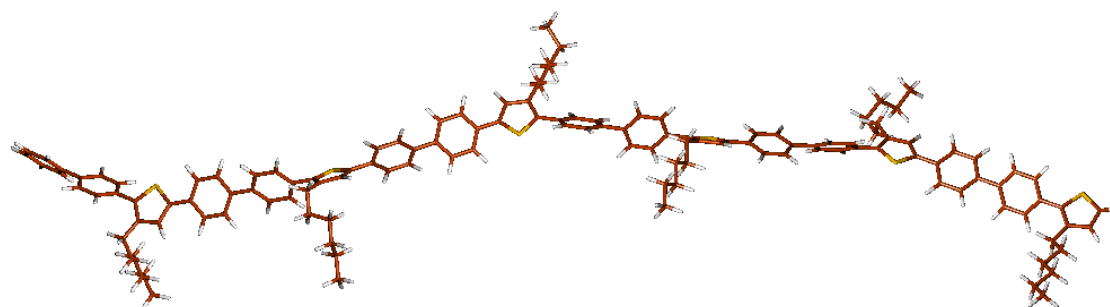


Figura 38: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** obtido pelo método **AM1**.

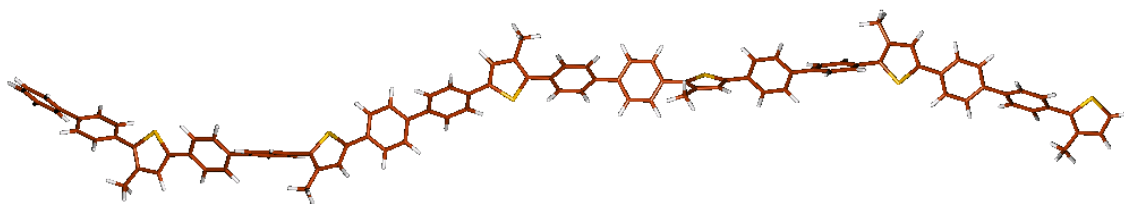


Figura 39: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** obtido pelos métodos **PM3**.

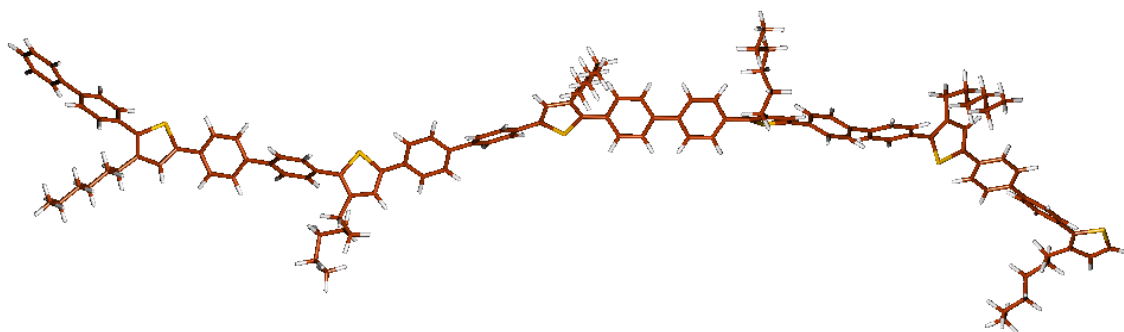


Figura 40: Geometria otimizada do copolímero **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** obtido pelos métodos **PM3**.

As geometrias otimizadas pelos métodos **AM1** e **PM3** aparentemente não apresentaram alterações significativas, porém nota-se que as geometrias otimizadas pelo método **AM1** são mais planares que as obtidas pelo outro método.

#### 4.3.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

A Figura 41 apresenta a comparação entre os espectros UV-vis simulados para o hexâmero do copolímero **PPP-PT** bem como suas espécies substituídas com grupamentos alquila, usando-se aqui a metodologia **PM3//INDO/S**. Através dos espectros simulados podemos inferir que com o aumento da cadeia carbônica do substituinte ocorre um aumento no *band gap*,

Podemos concluir que tal dispositivo poderá apresentar emissão de luz na região do visível próximo. Podemos relacionar o aumento no *band gap* causado pelo aumento na cadeia do grupamento substituinte baseando-se no tamanho da conjugação, uma vez que a estrutura do copolímero substituída com hexil apresentou uma conformação um tanto quanto assimétrica, podendo então, estar atuando de maneira a reduzir o comprimento de conjugação deste copolímero.

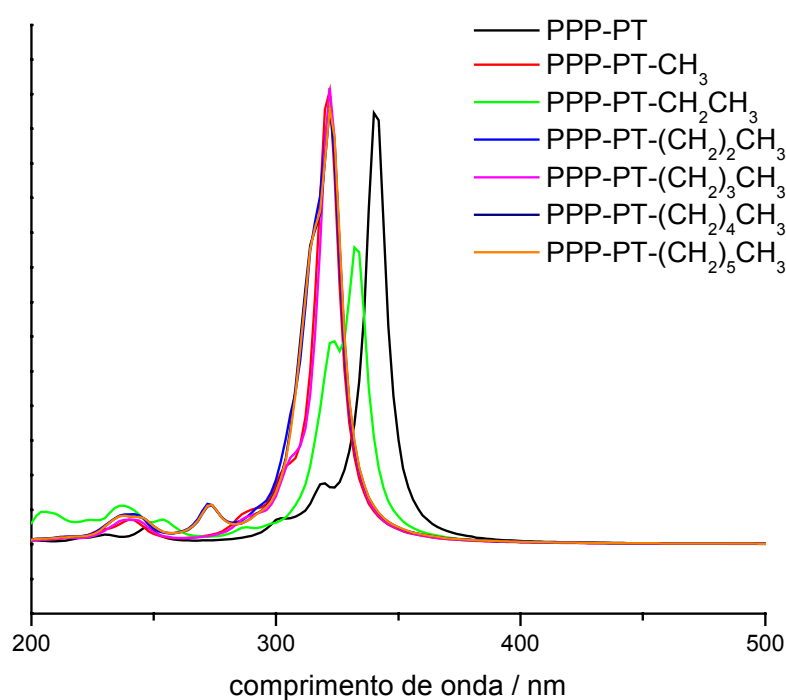


Figura 41: Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S** para o copolímero **PPP-PT** e seus derivados alquilados.



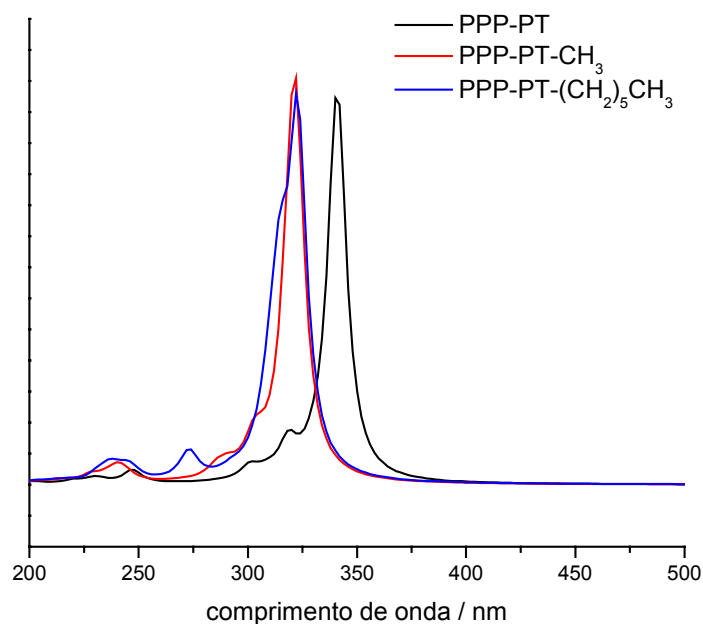


Figura 42: Comparação entre os espectros simulados para o copolímero **PPP-PT**, **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** e **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**.

A Figura 42 mostra a comparação entre as curvas simuladas para o copolímero **PPP-PT**, copolímero **PPP-PT** substituído com metilas e hexilas. Percebe-se claramente que o efeito do comprimento da cadeia não apresenta um efeito significativo no *band gap*. Nas Tabelas XXIV e XXV temos as 3 primeiras e mais intensas transições eletrônicas, bem como suas força de osciladores e valores de *band gap* em eV, para os copolímeros **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** e **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**.

Tabela XXIV: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1º	368,3	5,1513	3,36
2º	359,3	0,29323	3,45
3º	345,8	0,38128	3,58

Tabela XXV: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	329,7	3,7405	3,76
2°	325,0	0,8727	3,81
3°	308,7	0,22218	4,01

Seguindo a Combinação Linear dos Orbitais Atômicos, nas Tabelas XXVI e XXVII e Figuras 43 e 44 temos os resultados referentes aos cálculos **PM3//INDO/S**.

Tabela XXVI Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,247435			LUMO OM # 260 -0,009047		
C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	0,222	C <sub>63</sub>	p <sub>z</sub>	-0,204
C <sub>54</sub>	p <sub>z</sub>	-0,195	C <sub>66</sub>	p <sub>z</sub>	-0,198
C <sub>72</sub>	p <sub>z</sub>	-0,174	C <sub>54</sub>	p <sub>z</sub>	-0,188
C <sub>56</sub>	p <sub>z</sub>	0,166	C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	-0,187
C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	-0,161	C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	0,183

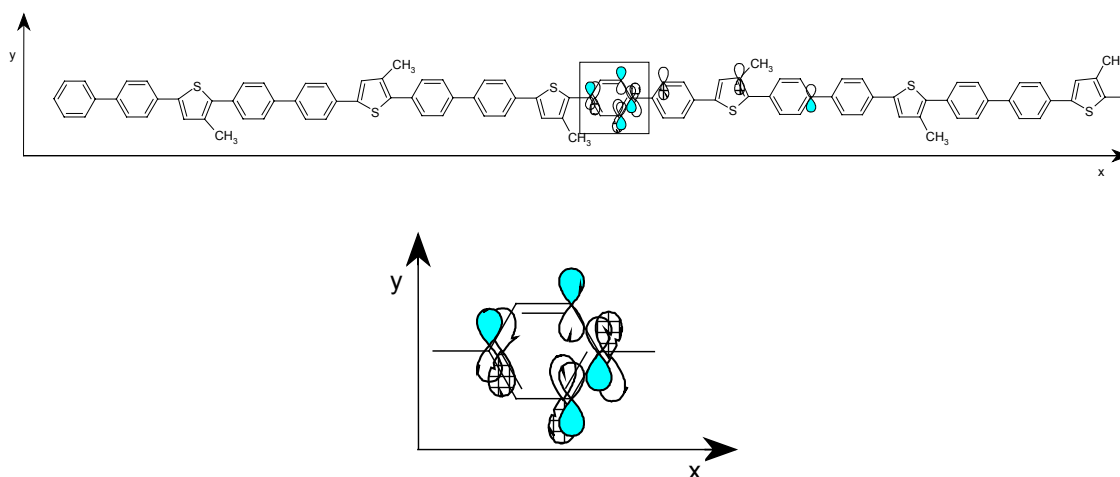


Figura 43: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destaca-se o principal segmento envolvido.

Tabela XXVII: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 349 -0,255541			LUMO OM # 350 -0,010584		
C <sub>35</sub>	p <sub>x</sub>	-0,257	C <sub>1</sub>	p <sub>z</sub>	0,206
C <sub>37</sub>	p <sub>x</sub>	0,215	C <sub>9</sub>	p <sub>z</sub>	-0,202
C <sub>52</sub>	p <sub>x</sub>	0,212	C <sub>1</sub>	p <sub>y</sub>	-0,201
C <sub>55</sub>	p <sub>x</sub>	-0,195	C <sub>19</sub>	p <sub>x</sub>	0,201
C <sub>38</sub>	p <sub>x</sub>	0,185	C <sub>9</sub>	p <sub>y</sub>	0,198

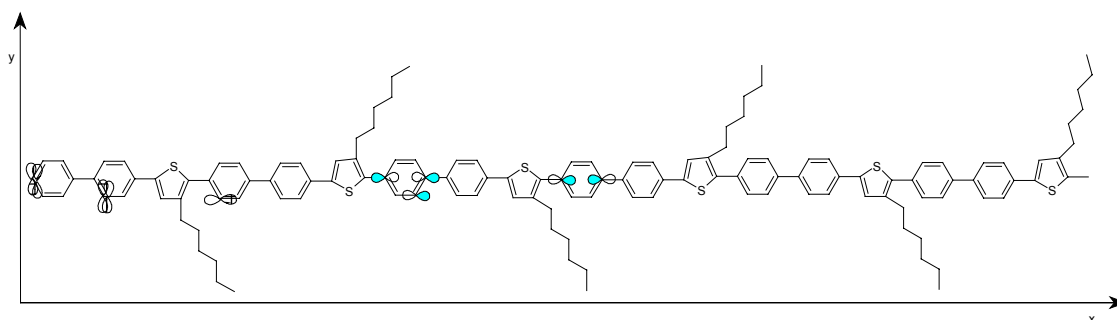


Figura 44: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**.

As Figuras 43 e 44 representam situações distintas, no caso do copolímero substituído com grupamentos metil, a transferência de densidade eletrônica envolve o mesmo anel sendo que a densidade eletrônica é permutada entre orbitais cheios e vazios dos mesmos átomos, temos também a identificação de ligações  $\pi$  e  $\pi^*$  para **HOMO** e **LUMO** no anel fenilênico. No caso da substituição com grupamentos hexil, a transferência de densidade eletrônica ocorre entre orbitais de átomos de carbono de anéis fenilênicos isolados. Ambos resultados são verificados para a metodologia **PM3//INDO/S**. Na sequência temos os resultados oriundos da metodologia **AM1//INDO/S**.

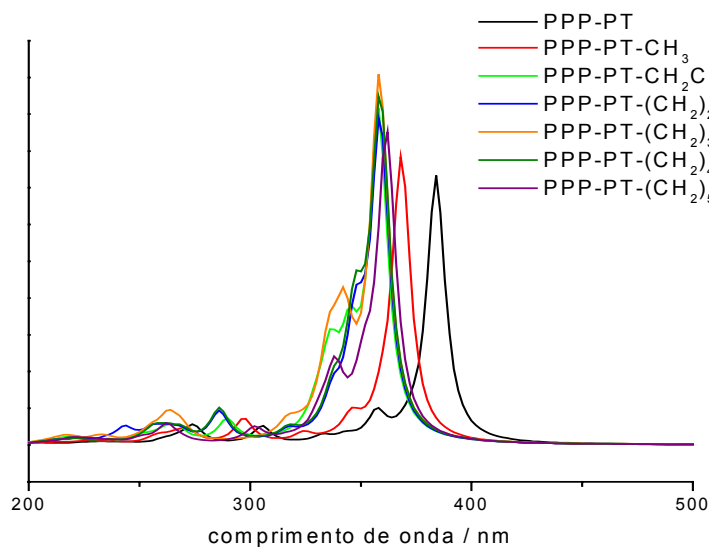


Figura 45: Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S** para o copolímero **PPP-PT** e seus derivados alquilados (até o hexil).

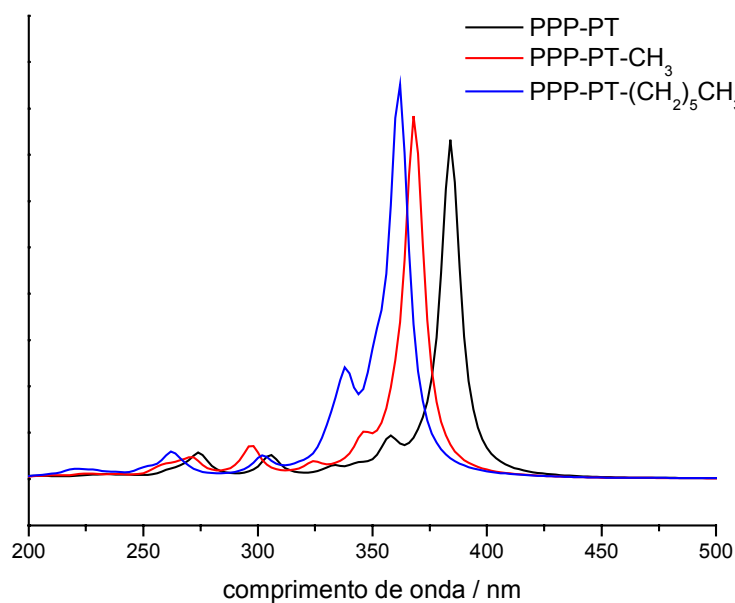


Figura 46: Comparação entre os espectros simulados do copolímero e seus derivados substituídos com metil e hexil.

A Figura 46 apresenta o efeito da cadeia assimétrica sobre o *band gap*, ou seja, a estrutura substituída com metilas apresenta um *band gap* menor do que a substituição com hexilas.

Nas Tabelas XXVIII e XXIX temos as 3 primeiras e mais intensas transições eletrônicas, bem como suas força de osciladores e valores de *band gap* em eV, para os copolímeros **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** e **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Tabela XXVIII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1 <sup>o</sup>	368,5	5,1513	3,36
2 <sup>o</sup>	359,3	0,29323	3,45
3 <sup>o</sup>	345,8	0,38128	3,58

Tabela XXIX: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1 <sup>o</sup>	361,7	4,2507	3,42
2 <sup>o</sup>	351,3	0,68953	3,53
3 <sup>o</sup>	338,2	0,886	3,66

Seguindo a Combinação Linear dos Orbitais Atômicos, nas Tabelas XXX e XXXI e Figuras 47 e 48 temos os resultados referentes aos cálculos **AM1//INDO/S**.

Tabela XXX: Orbitais Moleculares envolvidos na 1<sup>a</sup> transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 259 -0,247435			LUMO OM # 260 -0,018535		
C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	0,222	C <sub>63</sub>	p <sub>z</sub>	-0,204
C <sub>54</sub>	p <sub>z</sub>	-0,195	C <sub>66</sub>	p <sub>z</sub>	-0,198
C <sub>72</sub>	p <sub>z</sub>	-0,174	C <sub>54</sub>	p <sub>z</sub>	-0,188
C <sub>56</sub>	p <sub>z</sub>	0,166	C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	-0,187
C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	-0,161	C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	0,183

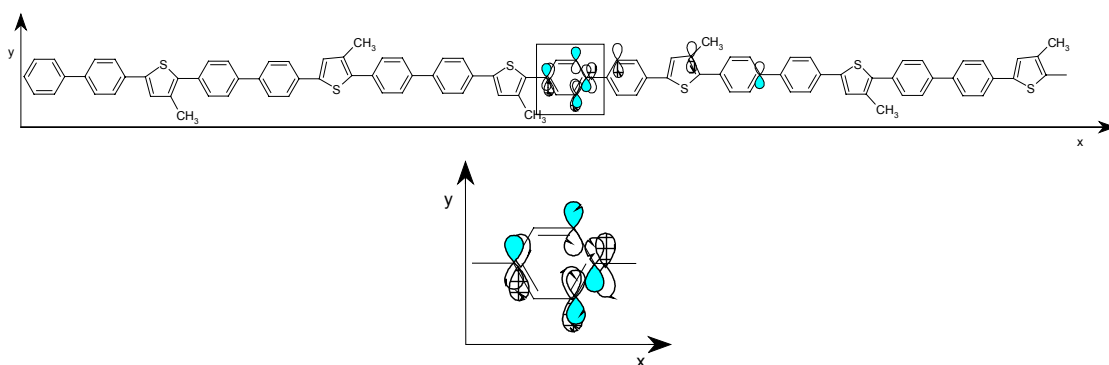


Figura 47: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**. Destaca-se o principal segmento envolvido.

Tabela XXXI: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 349 -0,247576			LUMO OM # 350 -0,016331		
C <sub>35</sub>	p <sub>z</sub>	0,263	C <sub>55</sub>	p <sub>y</sub>	-0,186
C <sub>37</sub>	p <sub>z</sub>	-0,224	C <sub>52</sub>	p <sub>y</sub>	-0,175
C <sub>52</sub>	p <sub>y</sub>	0,200	C <sub>54</sub>	p <sub>y</sub>	0,173
C <sub>39</sub>	p <sub>z</sub>	0,194	C <sub>66</sub>	p <sub>z</sub>	0,171
C <sub>38</sub>	p <sub>z</sub>	-0,183	C <sub>63</sub>	p <sub>z</sub>	0,169

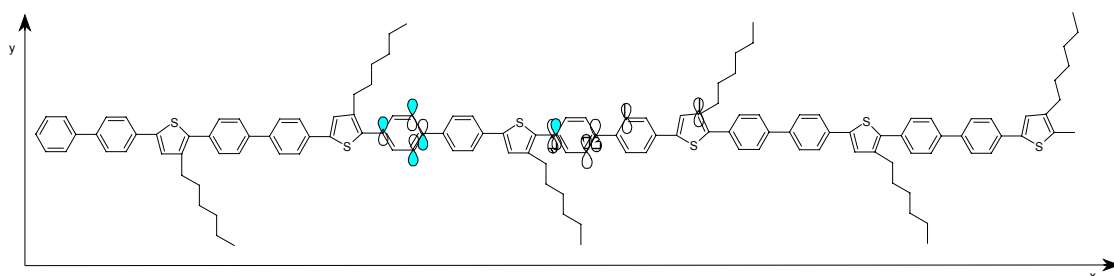


Figura 48: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Os resultados referentes aos resultados dos métodos **AM1//INDO/S**, mostraram perfil semelhante aos resultados apresentados pelo método **PM3//INDO/S**. A substituição com grupamentos metila apresentou uma transferência de densidade eletrônica envolvendo os orbitais cheios e vazios

dos mesmos átomos de carbono, no mesmo anel fenilênico. Temos também, a caracterização de ligações  $\pi$  e  $\pi^*$  apenas para o **OM HOMO**. A substituição com grupamentos hexila mostra uma troca de densidade de carga envolvendo orbitais de carbono de anéis fenilênicos isolados, e novamente temos a caracterização de ligações  $\pi$  e  $\pi^*$  apenas para o **OM HOMO** em anel fenilênico.

## 4.4 COPOLÍMERO SUBSTITUÍDO COM GRUPAMENTOS ALCÓXIDOS

### 4.4.1 GEOMETRIA

Os grupamentos alcóxila são consolidados como grupamentos que possuem um efeito considerável no *band gap* dos materiais. Esses substituintes apresentam um átomo de oxigênio ligado diretamente à cadeia polimérica, e quando incrementa-se o número de átomos de carbono neste substituinte temos um efeito que visa o aumento do comprimento de conjugação, uma vez que este efeito é extremamente desejável para aqueles que visam a confecção de **LEDs** que emitam intensidades luminosas nos mais variados comprimentos de onda, especialmente para os comprimentos azuis. No presente trabalho foram consideradas as cadeias do copolímero **PPP-PT** substituídas com metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ) até o hexanoxi ( $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ). A Tabela XXXII e a Figura 49 mostram valores obtidos da geometria otimizada pelos dois métodos de cálculo.

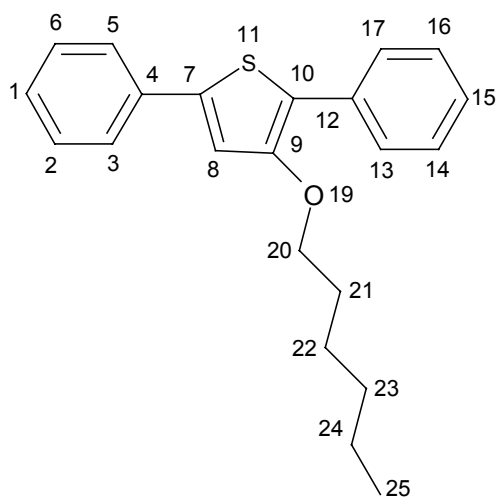


Figura 49: Representação do monômero do copolímero **PPP-PT** substituído com hexanoxi.

Tabela XXXII: Valores referentes à Figura 31, com comprimentos ( $d$ ), ângulos ( $\theta$ ) de ligação e diédricos ( $\phi$ ).

<b>PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b>	<b>PM3</b>	<b>AM1</b>
$d_{C7-C4}$	1,45	1,44
$d_{C7-C8}$	1,37	1,38
$d_{C8-C9}$	1,43	1,43
$d_{C9-C10}$	1,38	1,39
$d_{C10-C12}$	1,45	1,44
$d_{O-C9}$	1,37	1,37
$\theta_{C8-C7-C4}$	123,6	120,6
$\theta_{C13-C12-C10}$	120,0	121,6
$\theta_{C8-C9-C10}$	112,9	112,6
$\phi_{C8-C7-C4-C5}$	180,0	-153,7
$\phi_{C8-C7-C4-C3}$	-0,0	26,4
$\phi_{C13-C12-C10-S11}$	121,6	-158,0
$\phi_{C13-C12-C10-C9}$	-57,6	21,74



As Figuras a seguir mostram o perfil da geometria otimizada do copolímero **PPP-PT** com grupamentos alcóxilas.

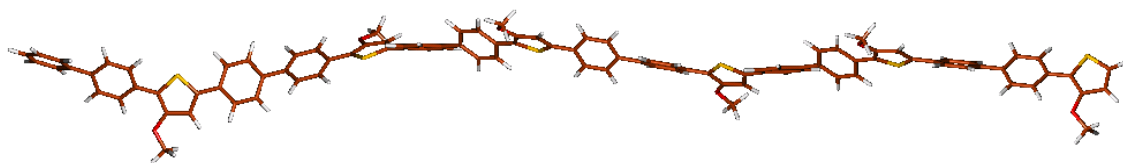


Figura 50: Geometria otimizada do copolímero substituído com metoxi obtido através dos métodos **AM1**.

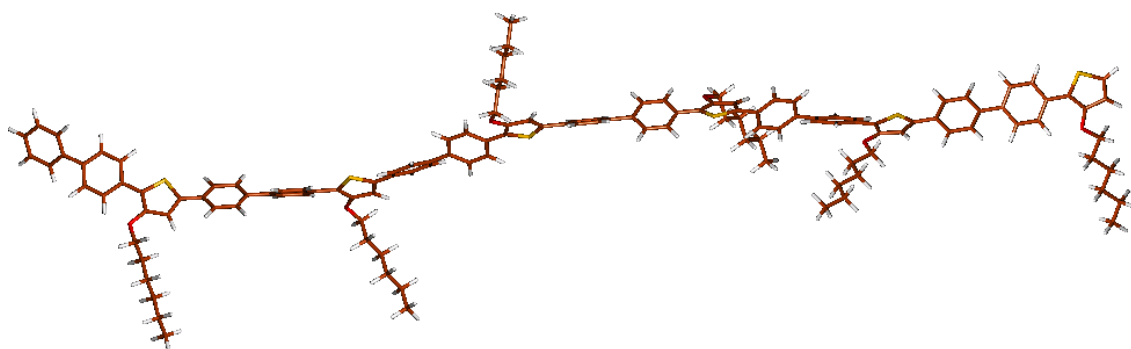


Figura 51: Geometria otimizada do copolímero substituído com hexanoxi obtido através dos métodos **AM1**.



Figura 52: Geometria otimizada do copolímero substituído com metoxi obtido através dos métodos **PM3**.

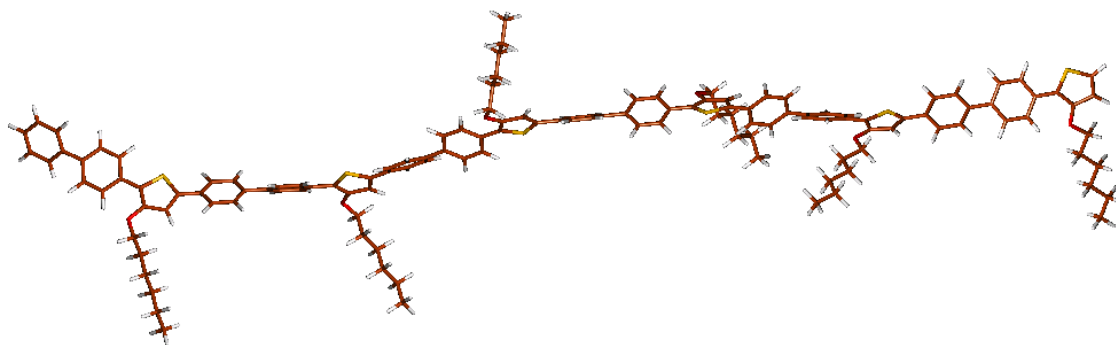


Figura 53: Geometria otimizada do copolímero substituído com hexanoxi obtido através do método **PM3**.

As Figuras 50 a 53 mostraram as geometrias otimizadas do copolímero **PPP-PT** substituído com alcóxidos. Podemos notar que não ocorreram mudanças significativas nas otimizações obtidas pelos métodos **AM1** e **PM3**, porém notamos que a cadeia polimérica mostra-se mais planar em função do aumento da cadeia do grupo substituinte, ou seja, o copolímero substituído com hexanoxi mostrou-se mais planar do que aquela substituída com metoxi.

#### 4.4.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Primeiramente, os resultados aqui apresentados foram obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Apresentamos os resultados para toda a série de substituintes (metoxi até hexanoxi) e em destaque apresentamos os resultados extremos (metoxi e hexanoxi), visando uma melhor exposição a respeito do efeito do aumento da cadeia molecular do grupo substituinte. A

Figura 54 apresenta a diferença entre as curvas simuladas da substituição com os grupamentos alcóxilados.

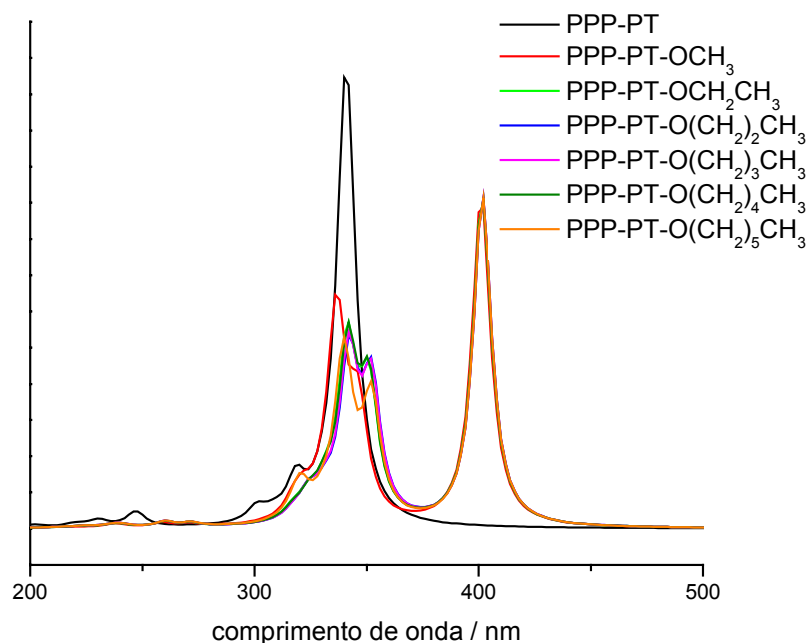


Figura 54: Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S** para o copolímero **PPP-PT** substituído com grupamentos alcóxila.

Analisando os dados mostrados na Figura 54 vemos que ocorre um deslocamento na curva simulada em função do tamanho da cadeia polimérica, porém existe uma sobreposição entre picos referentes ao copolímero substituído com metoxi e hexanoxi, sendo que dispositivos distintos confeccionados a partir de um destes dois materiais devem apresentar emissões de intensidades luminosas na mesma região do espectro. Através das curvas simuladas para os grupamentos alcóxilas, visualizamos uma redução do *band gap* destes polímeros devido a presença do átomo de oxigênio, pois este último atua como retirador de elétrons da cadeia, uma vez que o átomo de C no qual ocorre a substituição de H pelo grupamento alcóxido apresenta uma carga parcial positiva (perda aparente de elétrons). Na

seqüência, temos a comparação entre os espectros simulados para o copolímero substituído com metoxi e hexanoxi.

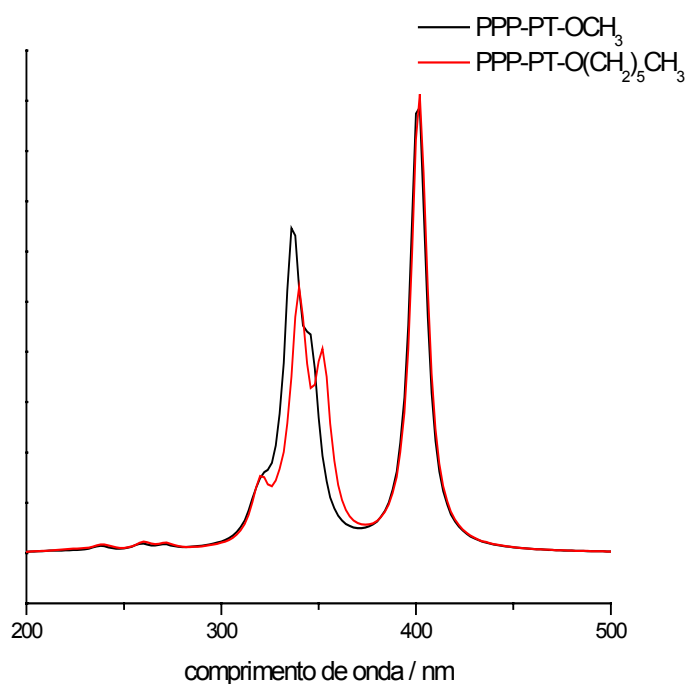


Figura 55: Comparação entre as curvas simuladas para o copolímero **PPP-PT** substituído com metoxi e hexanoxi.

Nas Tabelas XXXIII e XXXIV temos a descrição das 3 primeiras e mais intensas transições eletrônicas, juntamente com suas respectivas força de osciladores e valores de *band gap* em eV, para o copolímero substituído com alcóxido.

Tabela XXXIII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1º	405,0	2,8008	3,06
2º	352,3	0,71138	3,52
3º	341,0	1,91934	3,63

Tabela XXXIV: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** através da metodologia **PM3//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	404,9	3,01113	3,06
2°	358,9	0,83611	3,45
3°	344,6	1,67993	3,60

A comparação mostrada na Figura 55 foi de extrema importância, uma vez que fica evidente a sobreposição entre os sinais na região de 400 nm, para este dois materiais (**PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** e **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**). Dessa maneira, um dispositivo confeccionado com o copolímero substituído com metoxi deverá apresentar o mesmo efeito que o substituído com hexanoxi. Com estes resultados torna-se desnecessário a realização de estudos mais profundos no que concerne ao aumento da cadeia molecular do grupo substituinte. Dando prosseguimento, temos as análises dos orbitais moleculares, enfatizando-se os resultados para os copolímeros substituídos com metoxi e hexanoxi. As Tabelas XXXV e XXXVI e as Figuras 56 e 57 nos mostram tais resultados.

Tabela XXXV: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 277 -0,238097			LUMO OM # 278 -0,023138		
C <sub>16</sub>	p <sub>z</sub>	0,332	C <sub>55</sub>	p <sub>z</sub>	-0,292
C <sub>15</sub>	p <sub>z</sub>	0,247	C <sub>52</sub>	p <sub>z</sub>	0,255
C <sub>13</sub>	p <sub>z</sub>	-0,244	C <sub>54</sub>	p <sub>z</sub>	-0,252
C <sub>21</sub>	p <sub>z</sub>	0,238	C <sub>66</sub>	p <sub>z</sub>	-0,234
C <sub>32</sub>	p <sub>z</sub>	0,209	C <sub>63</sub>	p <sub>z</sub>	-0,224

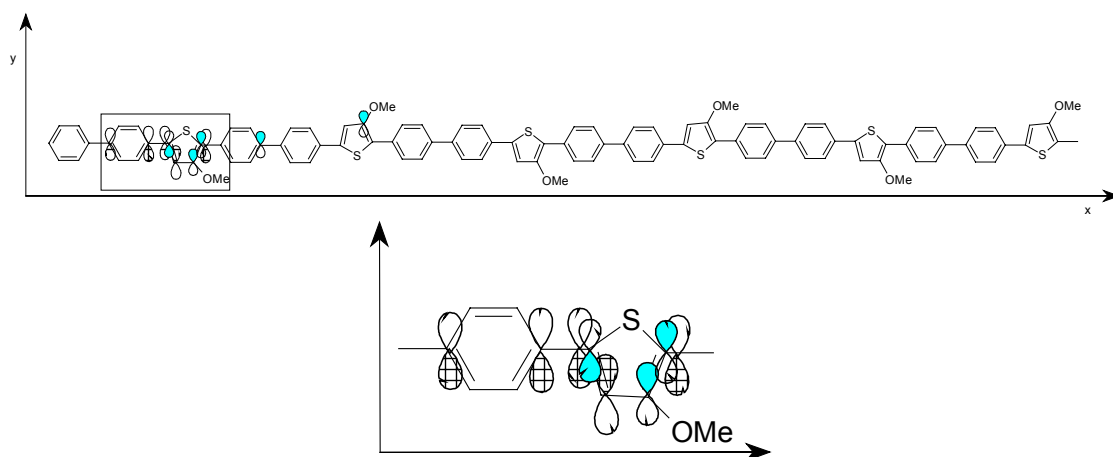


Figura 56: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destaca-se o principal segmento envolvido.

Tabela XXXVI: Orbitais Moleculares envolvidos na 1<sup>a</sup> transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** obtidos por **PM3//INDO/S**.

HOMO OM # 367 -0,237709			LUMO OM # 368 -0,023186		
C <sub>16</sub>	p <sub>z</sub>	-0,351	C <sub>13</sub>	p <sub>z</sub>	0,311
C <sub>15</sub>	p <sub>z</sub>	-0,260	C <sub>14</sub>	p <sub>z</sub>	-0,269
C <sub>13</sub>	p <sub>z</sub>	0,256	C <sub>7</sub>	p <sub>z</sub>	0,266
C <sub>21</sub>	p <sub>z</sub>	-0,251	C <sub>16</sub>	p <sub>z</sub>	0,246
C <sub>32</sub>	p <sub>z</sub>	-0,227	C <sub>10</sub>	p <sub>z</sub>	0,235

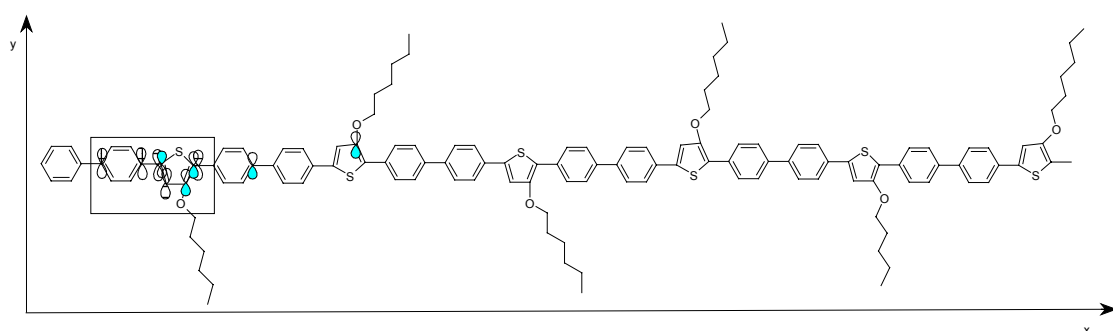


Figura 57-a : Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**.

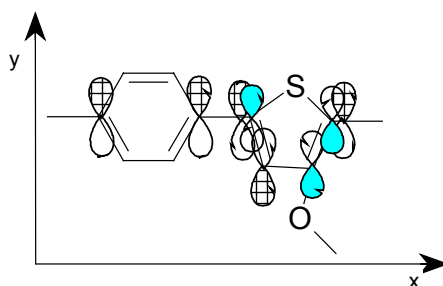


Figura 57-b: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**. Destaca-se o principal segmento envolvido.

As Figuras 56 e 57 nos mostram que o mecanismo de transferência de densidade eletrônica é comum para os copolímeros **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** e **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**. Estes materiais apresentam uma transferência entre orbitais preenchidos do anel tiofênico para orbitais vazios do mesmo anel tiofênico e anel fenilênico vizinho. De maneira particular nós temos a caracterização de interações  $\pi$  para os orbitais moleculares **HOMO**, enquanto que o **LUMO** apresenta interações  $\pi$  e  $\pi^*$ , para ambos os copolímeros substituídos.

Prosseguindo com a análise dos resultados teremos os resultados referentes a substituição com alcóxilas utilizando os métodos **AM1//INDO/S**.

Na Figura 58 temos os espectros eletrônicos simulados e na Figura 59 temos a comparação entre as curvas simuladas para a substituição com metoxi e hexanoxi no copolímero **PPP-PT**.

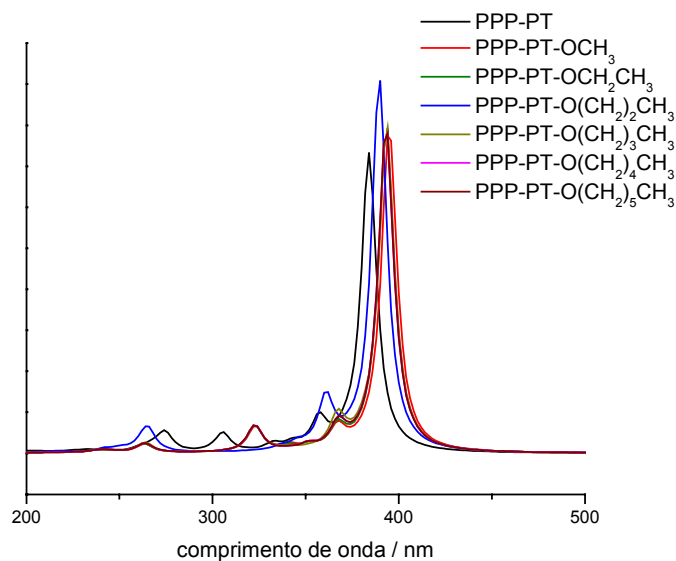


Figura 58: Comparação entre os espectros obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S** para o copolímero **PPP-PT** substituído com grupamentos alcóxila.

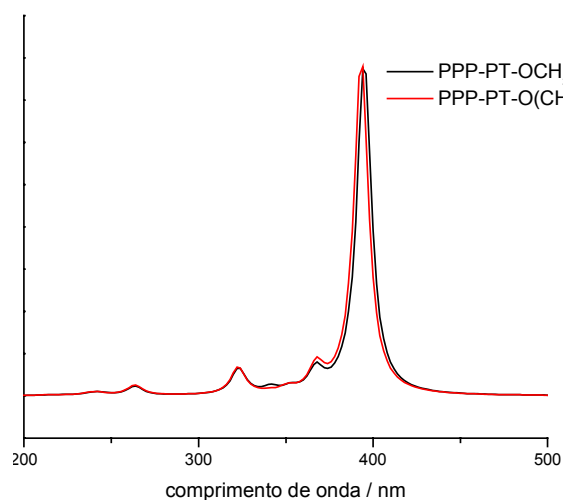


Figura 59: Comparação entre as curvas simuladas através da metodologia **AM1//INDO/S** para o copolímero **PPP-PT** substituído com metoxi e hexanoxi.

Nas Tabelas XXXVII e XXXVIII temos a descrição das 3 primeiras e mais intensas transições eletrônicas, juntamente com suas respectivas força de osciladores e valores de *band gap* em eV, para o copolímero substituído com alcóxido.



Tabela XXXVII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	398,9	5,15423	3,10
2°	387,1	0,04458	3,20
3°	372,0	0,45975	3,33

Tabela XXXVIII: Valores referentes ao 3 sinais mais intensos obtidos para o copolímero **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** através da metodologia **AM1//INDO/S**.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	eV
1°	393,2	5,18674	3,15
2°	381,5	0,03196	3,25
3°	367,6	0,39202	3,37

Analisando os resultados mostrados nas Figuras 58 e 59, e comparando-os com os obtidos pelo método **PM3//INDO/S**, vemos que as curvas simuladas (em função do tamanho da cadeia polimérica) não sofrem alterações em seus sinais mais intensos, existindo assim uma sobreposição de sinais. Dessa maneira, os resultados oriundos da metodologia **AM1//INDO/S** para o copolímero **PPP-PT** substituído com alcóxidos, mostrou que diodos emissores de luz confeccionados com estes materiais apresentarão uma emissão de luz na região do ultravioleta próximo.

Nas Tabelas XXXIX e XL e Figuras 60 e 61 temos os resultados oriundos seguindo a **CLOA** para o **PPP**, **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** e **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** respectivamente, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Tabela XXXIX: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 277 -0,23607			LUMO OM # 278 -0,01961		
C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	0,233	C <sub>13</sub>	p <sub>x</sub>	0,217
C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	0,213	C <sub>30</sub>	p <sub>x</sub>	0,210
C <sub>84</sub>	p <sub>z</sub>	0,203	C <sub>24</sub>	p <sub>x</sub>	0,182
C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	-0,174	C <sub>47</sub>	p <sub>x</sub>	0,169
C <sub>66</sub>	p <sub>z</sub>	0,173	C <sub>34</sub>	p <sub>x</sub>	-0,168

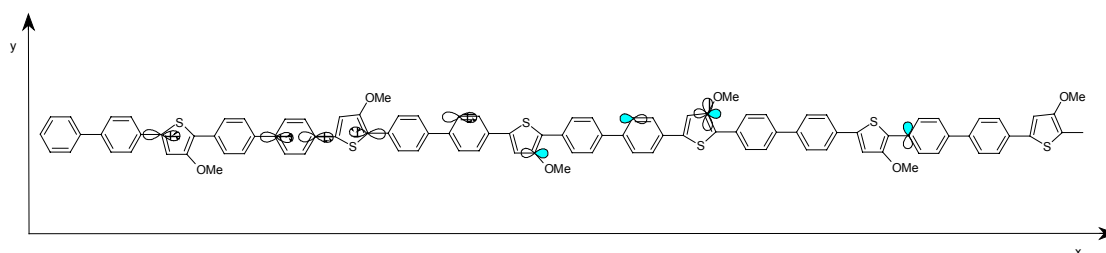


Figura 60: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Tabela XL: Orbitais Moleculares envolvidos na 1ª transição eletrônica do copolímero **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** obtidos por **AM1//INDO/S**.

HOMO OM # 367 -0,236054			LUMO OM # 368 -0,019084		
C <sub>66</sub>	p <sub>x</sub>	0,262	C <sub>13</sub>	p <sub>z</sub>	-0,213
C <sub>84</sub>	p <sub>z</sub>	-0,254	C <sub>24</sub>	p <sub>z</sub>	-0,187
C <sub>50</sub>	p <sub>x</sub>	0,219	C <sub>30</sub>	p <sub>z</sub>	-0,185
C <sub>67</sub>	p <sub>x</sub>	0,188	C <sub>7</sub>	p <sub>z</sub>	-0,172
C <sub>64</sub>	p <sub>x</sub>	-0,188	C <sub>27</sub>	p <sub>z</sub>	-0,171

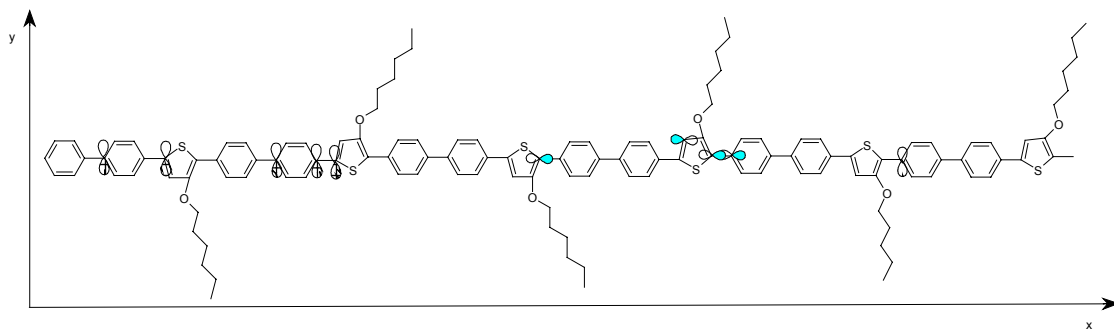


Figura 61: Representação dos orbitais atômicos envolvidos na transição mais intensa do **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**, obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**.

Os resultados apresentados para esses copolímeros através dos métodos **AM1//INDO/S** não apresentaram grandes diferenças com os apresentados pelo método **PM3//INDO/S**. Para o copolímero **PPP-PT-OCH<sub>3</sub>** não ocorreu a caracterização de ligações, enquanto que para a espécie substituída com **PPP-PT-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>** apresentou apenas uma interação do tipo  $\pi$  para seu **LUMO**.

## 4.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS *BAND GAPS*

### 4.5.1 AM1

A Figura 62 mostra a comparação entre os *band gaps*. Vemos claramente o valor intermediário do *gap* do copolímero **PPP-PT** comparado aos seus homopolímeros **PPP** e **PT**.

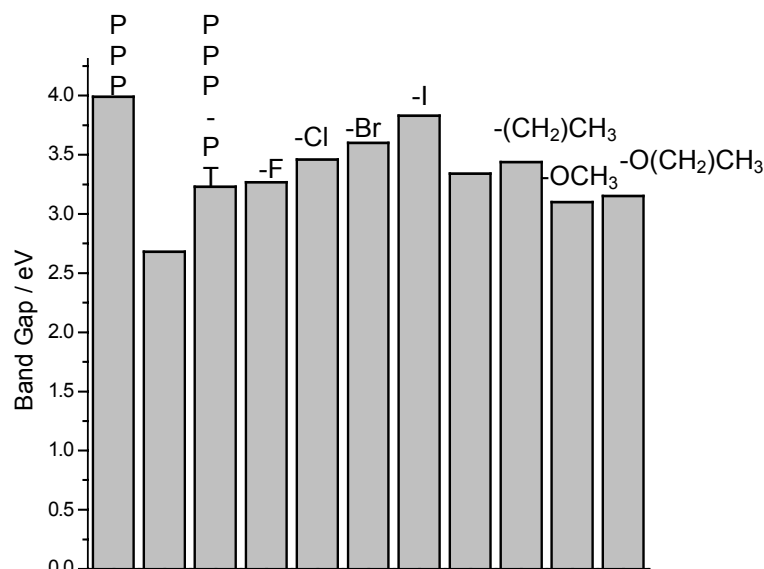


Figura 62: Comparação entre os *band gaps* obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**, focando-se o grupo substituinte.

No caso da substituição utilizando halogênios no anel tiofênico, vemos distintamente o aumento do *band gap* em função do aumento do raio atômico e redução de eletronegatividade do grupo.

Para o grupamento alquila, vemos um aumento sutil no *band gap* com o aumento da cadeia do grupamento substituinte, isto pode estar relacionado à assimetria apresentada pelo copolímero substituído com hexil. O mesmo fenômeno é observado para os substituintes alcóxidos, porém estes apresentaram um *band gap* relativamente menor em comparação aos outros grupamentos até aqui estudados.

#### 4.5.2 PM3

Podemos observar claramente a diferença existente entre os *band gaps* através da Figura 63 obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**.

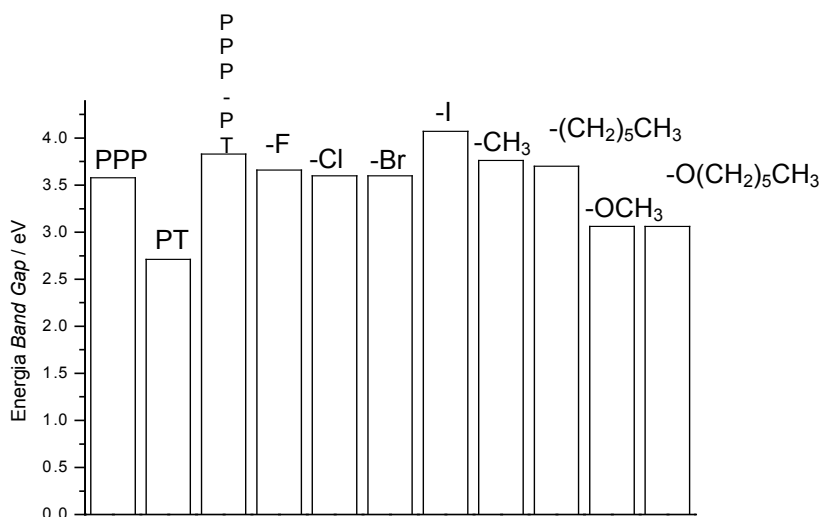


Figura 63: Comparação entre os *band gaps* obtidos através da metodologia **PM3//INDO/S**, focando-se os grupos substituintes.

Os resultados obtidos através desses métodos mostraram-se anômalos uma vez que não observamos diferença no copolímero substituído com halogênios. Além disso, o copolímero apresentou-se com *band gap* maior que o **PPP**. No entanto, o único resultado que se mostrou coerente com os resultados obtidos através da metodologia **AM1//INDO/S**, foram àqueles obtidos para os alcóxidos. Através destes observa-se que a substituição com grupamentos alcóxila é capaz de modular o *band gap* do copolímero **PPP-PT** ao redor do valor encontrado para o **PT**.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados dos cálculos visando a obtenção da geometria termodinamicamente favorável forneceram valores para os comprimentos de ligação (Å) C-C com valores entre 1,38 a 1,51 Å e os ângulos de ligação C-C-C (em °) apresentaram-se com valores entre 109 e 120°, corroborando com a identificação do sistema de ligações conjugadas (alternância entre as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ ). Os ângulos diédricos desses materiais variaram distintamente para os métodos **AM1** e **PM3**, sendo observado valores próximos a 140° para cálculos **AM1**, enquanto que para **PM3** estes valores apresentaram-se em torno de 180°. Devido aos valores de ângulos diédricos encontrados, os copolímeros estudados apresentaram-se com uma cadeia levemente torcida e não-planar. No tratamento do copolímero substituído com os grupos halogenados, alquilas e alcóxidos, os valores de ângulos e comprimentos de ligação da cadeia polimérica principal não apresentaram mudanças significativas, ou seja, a adição de tais grupos não interfere substancialmente no arranjo espacial da molécula estudada.

As transições eletrônicas calculadas envolveram de maneira predominante orbitais **HOMO-LUMO** do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sendo estes constituídos principalmente pelos orbitais atômicos dos carbonos dos anéis tiofênicos e fenilênicos. Os valores de *band gap* apresentaram valores distintos para cada arranjo polimérico, o copolímero **PPP-PT** apresentou-se com valores em uma região intermediária aos polímeros **PPP** e **PT**, sendo que seu *band gap* foi de aproximadamente 3,2 eV com emissão na região do ultravioleta próximo. Desta maneira o erro relativo entre os resultados calculados e os experimentais, para

o **PPP**, ficam em torno de 27,8 % e 42,5 % para os métodos **PM3//INDO/S** e **AM1//INDO/S**, respectivamente. O *band gap* experimental descrito para o **PT** corresponde a aproximadamente 2,0 eV [10], enquanto que o *band gap* calculado através do método **AM1//INDO/S** apresentou-se na região de 2,68 eV (~ 462 nm), e o *band gap* obtido pelo método **PM3//INDO/S** resultou em 2,71 eV (~ 456 nm), assim temos um erro relativo de 34,0 % e 35,5 % para os métodos **AM1//INDO/S** e **PM3//INDO/S**, respectivamente, mostrando uma boa eficiência nos resultados obtidos pelos métodos semi-empíricos. Várias são as possibilidades de substituição no anel tiofênico, e para o caso do grupamentos halogenados o *band gap* do copolímero apresentou um acentuado aumento. Neste caso notamos o efeito da eletronegatividade do halogênio, uma vez que a ramificação com flúor apresentou um *band gap* na região de 3,3 eV, enquanto que a substituição com iodo originou um *band gap* com energia em torno de 4,0 eV. Os radicais alquila não apresentaram o efeito desejado, ou seja, pouco alteraram o valor do *band gap* em relação ao da cadeia não substituída, o que pode estar ocorrendo devido a ausência de orbitais  $\pi$ , mostrando valores próximos a 3,3 eV. O efeito dos alcóxidos na cadeia do copolímero provocou uma redução gradativa sobre *band gap*, alcançando menor valor em torno de 3,0 eV para o substituinte metoxi e hexanoxi. *Um dispositivo confeccionado com o copolímero PPP-PT-OCH<sub>3</sub> poderá emitir comprimentos de onda com tons mais azulados que o seu congênere não substituído.*

Apresentamos na Figura 64 a comparação entre as curvas simuladas e experimentais para o copolímero **PPP-PT-CH<sub>3</sub>**, onde foi possível a observação da formação do material polimérico substituído através da técnica de eletrodeposição.

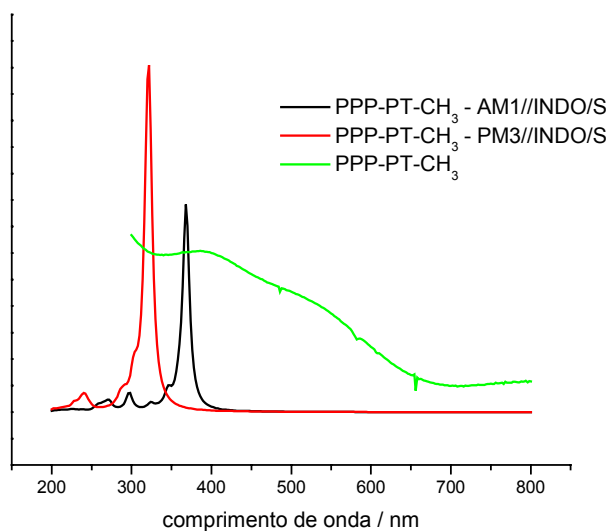


Figura 64: Comparação entre os espectros simulados por **AM1//INDO/S** e **PM3//INDO/S** e a respectiva curva experimental.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RIESS, I., Polymeric Mixed Ionic Electronic Conductors, **Solid State Ionics**, 136-137, p.1119-1130, 2000.
- [2] DE PAOLI, M.A., MENESCAL, R.K., Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente Elétrica; Uma revisão, **Química Nova**, 9, n.2, p. 133-140, 1986.
- [3] MACDIARMID, A.G., Synthetic Metals: a Novel Role for Organic Polymers, **Synthetic Metals**, 125, p.11-22, 2002.
- [4] CHIANG, C.K., FINCHER, C.R., JR., PARK, Y.W., HEEGER, A.J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., GAU, S.C., MACDIARMID, A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Physical Review Letters**, v. 39, no.17, p. 1098-1101, 1977.
- [5] KRAFT, A., GRIMSDALE, A.C., HOLMES, A.B., Electroluminescent Conjugated Polymers – Seeing Polymers in a New Light, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 37, pp. 402-428, 1998.
- [6] HUTCHISON, G.R., RATNER, M.A., MARKS, T.J., Accurate Prediction of Band Gaps in Neutral Heterocyclic Conjugated Polymers, **Journal Physical Chemistry A**, 106, p.10596-10605, 2002.
- [7] FEAST, W.J., TSIBOUKLIS, J., POWWER, K.L., GROENENDAAL, L., MEIJER, E.W., Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugated Polymers, **Polymer**, 37, n° 22, p. 5017-5047, 1996.
- [8] GYMER, R.W., Organic Electroluminescent Displays, **Endeavour**, 20, p.115-120, 1996.

- [9] PATIL, A.O., HEEGER, A.J., WUDI, F., Optical Properties of Conducting Polymers, **Chemical Review**, 88, p. 183-200, 1988.
- [10] BRADLEY, D., Electroluminescent Polymers: Materials, Physics and Device Engineering, **Current Opinion in Solid States & Materials Science**, 1, p. 789-797, 1996.
- [11] DE PAOLI, M-A, Plásticos Inteligentes, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, 2, 2001.
- [12] HEEGER, A.J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, **Synthetic Metals**, 125, p.23-42, 2002.
- [13] VASCHETTO, M.E., MONKMAN, A.P., SPRINGBORG, M., First-Principles Studies of some Conducting Polymers: PPP, Ppy, PPV, PpyV and PANI, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 468, p. 181-191, 1999.
- [14] KANATZIDIS, M.G., Conductive Polymers, **C&EN**, December, 3, p. 36-50, 54, 1990.
- [15] BIDAN, G., DIVISA-BLOHORN, B., LAPKWSKI, M., KERN, J-M., SAUVAGE, J-P., Electroactive Films of Polypyrroles Containing Complexing Cavities Preformed by Entwining Ligands on Metallic Centers, **Journal of American Chemical Society**, 114, p. 5986-5994, 1992.
- [16] GURUNATHAN, K., MURUGAN, A.V., MARIMUTHU, R., MULIK, U.P., AMALNERKAR, D.P., Electrochemically Synthesized Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology In Electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices, **Materials Chemistry And Physics**, 61, p.173-191, 1999.

- [17] GROSS, M., MÜLLER, D.C., NOTHOFFER, H.G., SCHERF, U., NEHER, D., BRAUCHLE, C., MEERHOLZ, K., Improving The Performance of Doped  $\pi$ -Conjugated Polymers for use in Organic Light-Emitting Diodes, **Nature**, 405, p.661-665, 2000.
- [18] PARKER, I.D., Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting Diodes, **Journal Applied Physics**, 75, p. 1656-1666, 1994.
- [19] YOHANNES, T., ZHANG, F., SVENSSON, M., HUMMELEN, J.C., ANDERSSON, M.R., INGANÄS, O., Polyfluorene Copolymer based Bulk Heterojunction Solar Cells, **Thin Solid Films**, 449, p. 152-157, 2004.
- [20] HOWARD, W.E., Telas Melhores com Membranas Orgânicas, **Scientific American Brasil**, ano 2, n. 22, p. 86-91, 2004.
- [21] LIST, E.J.W., GAAL, M., GUENTNER, R., DE FREITAS, P.S., SCHERF, U., The Role of Keto Defects Sites for the Emission Properties of Polyfluorene-type Materials, **Synthetic Metals**, 139, p 759-763, 2003.
- [22] EGO, C., GRIMSDALE, A.C., UCKERT, F., YU, G., SRDANOV, G., MÜLLEN, K., Triphenylamine-Substituted Polyfluorene – A Stable, Blue-Emitter with Improved Charge Injection for Light-Emitting Diodes, **Advanced Materials**, 14, n.11, p 809-811, 2002.
- [23] BRAUN, D., Semiconducting Polymer LEDs, **Materialstoday**, pp. 32-39, june 2002.
- [24] BERNTSEN, A., CROONEN, Y., LIEDENBAUM, C., SCHOO, H., VISSER, R-J., VLEGGAAR, J., VAN DE WEIJER, P., Stability of Polymer LEDs, **Optical Materials**, 9, p.125-133, 1998.

- [25] BRÉDAS, J.L., STREET, G.B., Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, **Accounts in Chemical Research**, 18, p. 309-315, 1985.
- [26] CIANGA, I., HEPUZER, Y., YAGCI, Y., Poly(p-phenylene) Graft Copolymers with Polytetrahydrofuran/polystyrene Side Chains, **Polymer**, 43, p. 2141-2149, 2002.
- [27] HOLMES, A.B., BRADLEY, D.D.C., BROWN, A.R., BURN, P.L., BURROUGHES, J.H., FRIEND, R.H., GREENHAM, N.C., GYMER, R.W., HALLIDAY, D.A., JACKSON, R.W., KRAFT, A., MARTENS, J.H.F., PICHLER, K., SAMUEL, I.D.W., Photoluminescence and Electroluminescence in Conjugated Polymeric Systems, **Synthetic Metals**, 55-57, p.4031-4040, 1993.
- [28] GREINER, A., Design and Synthesis of Polymers for Light-Emitting Diodes, **Polymers For Advanced Technologies**, 9, p.371-389, 1998.
- [29] ANDRÉ, J.M., DELHALLE, J., BRÉDAS, J.L., Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers, **World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry**, 2, World Scientific Publishing Co, 1991.
- [30] LI, C., SHI, G., LIANG, Y., Electrochemical Synthesis of Free-Standing Poly(para-phenylene) Films in Composite Electrolytes of Boron Trifluoride Diethyl Etherate and Sulfuric Acid, **Synthetic Metals**, 104, p.113-117, 1999.
- [31] MELLO, R. M. Q., SERBENA, J.P.M., BENVENHO, A.R.V., HÜMMELGEN, I.A., Electrochemical Preparation of Poly(p-phenylene) Thin Films, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 7, n.8, p.463-467, 2003.

- [32] MIAO, M.S., VAN CAMP, P.E., VAN DOREN, V.E., LADIK, J.J., MINTMIRE, J.W., First –Principles Calculation of the Conformation and Electronic Structure of Polyparaphenylene, **Journal of Chemical Physics**, 109, n.21, p.9623-9631, 1998.
- [33] LACAZE, P.C., AEIACH, S., LACROIX, C., Poly(p-phenylenes):Preparation Techniques and Properties, **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**, John Wiley & Sons Ltd, 2 cap 6, 1997.
- [34] BRÉDAS, J.L., THÉMANS, B., FRIPIAT, J.G., ANDRÉ, J.M., Highly Conducting Polyparaphenylene, Polypyrrole, and Polythiophene Chains: An *ab initio* Study of the Geometry and Electronic –Structure Modifications upon Doping, **Physical Review B**, 29, n.12, p.6761-6773, 1984.
- [35] RABIAS, I., LANGLOIS, C., PROVATA, A., HOWLIN, B.J., THEODOROU, D.N., Linking the Atomistic Scale and the Mesoscale: Molecular Orbital and Solid State Packing Calculations on Poly(p-phenylene), **Polymer**, 43, p.185-193, 2002.
- [36] DINGEMANS, T.J., BACHER, A., THELAKKAT, M., PEDERSEN, L.G., SAMULSKI, E.T., SCHMIDT, H. W., Spectral Tuning of Light Emitting Diodes with Phenyl-Thiophenes, **Synthetic Metals**, 105, p. 171-177, 1999.
- [37] ZHAO, X., HU, X., YUE, C.Y., XIA, X., GAN, L. H., Synthesis Characterization and dual Photochromic Properties of Azo-Substituted Polythiophene Derivatives, **Thin Solid Films**, 417, p.95-100, 2002.

- [38] CAN, M., SEVIN, F., YILDIZ, A., The Effect of the Proton on Electropolymerization of the Thiophene, **Applied Surface Science**, 210, p. 338-345, 2003.
- [39] KAERIYAMA, K., Synthesis and Properties of Processable Polythiophenes, **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**, John Wiley & Sons LTD, 2, cap7, 1997.
- [40] ALEMÁN, C., MUÑOZ-GUERRA, S., Aplicaciones de los Métodos Computacionales al Estudio de la Estructura y Propriedades de Polímeros, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 4, p.250-264, 2003.
- [41] STEWART, J.J.P., MOPAC 93 MANUAL, cap 8.
- [42] LEVINE, I.N., **Physical Chemistry**, 4<sup>th</sup> Ed., NY, Mcgraw-Hill, cap. 10, 1995.
- [43] BRÉDAS, J.L., SILBEY, R., BOUDREAUX, D.S.E., CHANCE, R.R., Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems, **Journal of American Chemical Society**, 105, p.6555-6559, 1983.
- [44] BAKHSHI, A.K., DEEPIKA, Molecular Designing of Copolymers of Donor-Acceptor Polymers based on Polythiophene, **Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)**, 499, p.105-110, 2000.
- [45] STEWART, J.J.P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods 1. Method, **Journal of Computational Chemistry**, 10, p.209-220, 1989.
- [46] STEWART, J.J.P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods 2. Applications, **Journal of Computational Chemistry**, 10, p.221-264, 1989.

- [47] RIDLEY, J., ZERNER, M.C., **Theoretical Chimica Acta (Berlin)**, 32, p. 111, 1973.
- [48] CHARAS, A., MORGADO, J., MARTINHO, J.M.G., ALCÁCER, L., LIM., S.F., FRIEND, R.H., CACIALLI, F., Synthesis and Luminescence Properties of Three Novel Polyfluorene Copolymers, **Polymer**, 44, p. 1843-1850, 2003.